

N° d'ordre : 112

Année 1972

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Hafez Kobeissé

Licencié ès Sciences

Docteur de troisième Cycle

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU POTENTIEL ELECTRONIQUE D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE

soutenue le 19 Juillet 1972

devant la Commission d'examen

Monsieur le Professeur J. JANIN

Président

MM. les Professeurs J. PAVAGEAU

R. GRANDMONTAGNE,

G. BESSIS, Maître de Conférence

} Examineurs

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Hafez Kobeissé

Licencié ès Sciences

Docteur de troisième Cycle

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU POTENTIEL ELECTRONIQUE D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE

soutenue le 19 Juillet 1972

devant la Commission d'examen

Monsieur le Professeur J. JANIN

Président

MM. les Professeurs J. PAVAGEAU

R. GRANDMONTAGNE,

G. BESSIS, Maître de Conférence

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41552613_0014

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. Le Professeur J. BOIDIN

er Vice-Président : M.R. TOURAINÉ, Maître de Conférences agrégé

ème Vice-Président: M.P. PONCET, Maître-Assistant.

ème Vice-Président: M.D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>Unités</u>	<u>Directeurs</u>
.E.R. médical Grange- Blanche	M. Le Professeur D. GERMAIN
.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. Le Professeur C. GIROD
.E.R. médicale LYON-nord	M. Le Professeur .A. BERTOYE
.E.R. médicale LYON-Sud-ouest	M. Le Professeur L. TOLOT
.E.R. des Sciences pharmacétiques	M. M. CARRAZ, Maître de Confé- rences agrégé.
.E.R. des techniques de Réadaptation	M. Le Professeur P. MOUNIER-KUHN
.E.R. de Biologie humaine	M.J.C. CZYBA, Maître de Confé- rences agrégé.
.E.R. d'Education Physique et Spor- tive	M.A. MILLON, Professeur E.P.S.
.E.R. des Sciences Odontologiques	M.R. VINCENT.

U.E.R. de Mathématiques	M. Le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. Le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mle Le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la nature	M. Le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopé- dagogie	M. Le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. Le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. Le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. Le Professeur J.H. BIGAY.
Institut Universitaire de Technologie 1.	M. Le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2.	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M.P. IZAUTE.

— 5 —

Ce travail a été réalisé à la Faculté des Sciences-Université Libanaise et au Centre de Calcul Scientifique du Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université Claude Bernard-Lyon, pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé dans son service, ainsi que pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de cette étude.

Monsieur le Professeur R. GRANDMONTAGNE a guidé ces recherches. C'est grâce à ses directives et ses encouragements que j'ai pu faire aboutir ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance la plus vive.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. BESSIS pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en participant à mon jury de thèse.

Monsieur le Professeur G. DEJARDIN, Membre correspondant de l'Institut a bien voulu accueillir mes travaux et se donner la peine de les reviser. Je le prie d'accepter mes sentiments de respectueuse gratitude.

L'aide que le Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban a bien voulu m'accorder entre pour une grosse part dans l'aboutissement de ce travail. Je tiens donc à associer à mes remerciements son Président, Monsieur J. NAJJAR et son Secrétaire Général, Dr. J. NAFFAH . Je les prie de transmettre au Conseil l'expression de ma profonde gratitude.

Enfin, j'adresse mes biens sincères remerciements au personnel du Centre de Calcul Scientifique et à son directeur M. MANSOUR, pour l'aide que j'ai toujours pu trouver auprès d'eux.

TABLE DES MATIERES

- <u>INTRODUCTION</u>	<u>Page</u> 13
- <u>CHAPITRE I</u> : Méthodes de résolution de l'équation radiale de Schö- dinger	21
1. Introduction	23
2. La méthode de Grandmontagne-Eido	24
2.1. Calcul des valeurs initiales	24
2.2. La méthode de résolution	27
3. La méthode de Cooley	28
3.1. Calcul des valeurs initiales	28
3.2. La méthode de résolution	32
4. La méthode de Kobeissé	33
4.1. Calcul des valeurs initiales	33
4.2. La méthode de résolution	36
5. Discussion	44
5.1. Choix du point initial	44
5.2. Choix de la pente initiale	44
5.3. Convergence de la solution	46
5.4. Conclusion	47

- CHAPITRE II : Le programme et les résultats 49

1.	Introduction	51
2.	Traitement numérique de l'équation	52
3	Calcul de "l'étendue numérique" de la fonction d'onde	54
4.	Etude de la variation de la pente initiale	55
5.	L'organigramme	58
6.	Exemples des résultats	67
7.	Discussion	76
8.	Conclusion	77

- CHAPITRE III: Validité numérique de la
méthode d'intégration 79

1.	Introduction	81
2.	Calcul des niveaux d'énergie	82
	2.1. Principe du calcul	82
	2.2. Résultats pour deux potentiels donnés	83
	2.3. Etude de l'erreur commise	85
3.	Etude de l'interpolation du potentiel	87
	3.1. Principe des interpolations adoptées	87
	3.2. Influence des interpolations du potentiel de Morse sur l'étendue numérique de la solution.	88

	<u>Page</u>
3.3. Influence des interpolations du potentiel U sur l'étendue numérique de la ^K solution.	91
4. Conclusion	92
- <u>CHAPITRE IV</u> : Calcul de la constante de rotation	97
1. Introduction	99
2. Calcul des constantes de rotation	100
2.1. Principe du calcul	100
2.2. Exemple des résultats	101
3. Etude de la variation de ψ'_0	104
3.1. Influence de la variation de ψ'_0 sur B_v calculée pour le potentiel U_A .	104
3.2. Influence de la variation de ψ'_0 sur B_v calculée pour le potentiel U_K .	107
3.3. Comparaison entre les variations de B_v et l_v avec celles de ψ'_0	110
4. Influence de l'interpolation du potentiel	112
5. Conclusion	114
- <u>CHAPITRE V</u> : Investigation sur l'erreur du potentiel	117

1.	Introduction	119
2.	Influence de l'erreur du potentiel sur la convergence des fonctions d'onde	121
	2.1. Erreur sur un point de retour de U_A	121
	2.2. Erreur sur un point de retour de U_K	124
	2.3. Conclusion	124
3.	Influence de l'erreur du potentiel sur les valeurs calculées des niveaux d'énergie	126
	3.1. Erreur sur un point de retour de U_A	126
	3.2. Erreur sur un point de retour de U_K	129
	3.3. Conclusion	129
4.	Influence de l'erreur du potentiel sur les valeurs calculées des constantes de rotation	131
	4.1. Erreur sur un point de retour de U_A	131
	4.2. Erreur sur un point de retour de U_K	134
	4.3. Conclusion	134
5.	Conclusion	136

	<u>Page</u>
- <u>CHAPITRE VI</u> : Détermination du potentiel par une méthode ondulatoire	137
1. Introduction	139
2. Principe de la méthode	139
3. Le programme	141
4. L'organigramme	145
5. Les résultats	159
6. Contrôle de la validité	163
7. Conclusion	194
- <u>CHAPITRE VII</u> : Exemples des résultats	195
1. Introduction	197
2. Résultats pour l'état $X\Sigma$ de la molécule	198
3. Résultats pour l'état $B\Sigma$ de la molécule	198
As_2	218
H_2	218
4. Conclusion	248
- CONCLUSION	251
- BIBLIOGRAPHIE	253

INTRODUCTION

1. On sait que pour une molécule diatomique l'équation de Schrödinger du système noyau-électrons peut, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, être séparée en deux: une équation électronique et une équation nucléaire. Chacune de ces équations contient un potentiel $U(r)$ qui est fonction de la distance internucléaire r .

La détermination de ce potentiel a fait l'objet de nombreux travaux qui peuvent être classés en trois catégories:

a)- les méthodes "empiriques" (1) dont la plus utile est celle de Morse. Ces formes empiriques constituent une première approximation et ne sont plus utilisées qu'à ce titre.

b)- Les méthodes "ab initio" qui cherchent à atteindre le potentiel à partir de la fonction d'onde électronique.

c)- Les méthodes "semi-classiques" basées toutes sur la quantification semi-classique de l'action proposée depuis 1929

par Rydberg (2). Ces méthodes cherchent à calculer le potentiel en se servant de la connaissance des termes spectraux de vibration et des constantes de rotation. De nombreux auteurs ont perfectionné cette méthode et la forme actuelle a reçu le nom de méthode RKR (Rydberg-Klein-Rees) (2)(3)(4).

Or les méthodes généralement utilisées pour contrôler la validité de la construction d'un potentiel électronique d'une molécule diatomique consistent à calculer les fonctions d'onde de vibration ψ_v ; à déduire de ψ_v les termes spectraux de vibration T_v et les constantes de rotation B_v et à confronter ces valeurs calculées avec leurs valeurs expérimentales connues. La meilleure précision est actuellement obtenue par les méthodes semi-classiques.

2. Il a paru intéressant d'obtenir la courbe potentielle sans se servir de la notion classique d'action et en utilisant des notions uniquement quantiques.

Le but du présent travail est donc de se servir des données

expérimentales d'un état électronique donné pour déterminer le potentiel de cet état sans faire appel, à aucun moment, ni à la quantification de l'action ni aux calculs de Klein. Le procédé que nous proposons ici est donc parfaitement indépendant des travaux antérieurs.

Le schéma général de notre méthode est le suivant:

On se donne un potentiel d'essai qu'on cherche à modifier niveau par niveau (en commençant par le niveau $v=0$) de façon à réaliser pour chaque niveau les conditions suivantes:

- a)- Respecter les conditions aux limites de la fonction d'onde ψ_v calculée à partir du potentiel modifié
- b)- Retrouver par le calcul, au moyen de cette fonction d'onde, les valeurs du terme spectral et de la constante de rotation déterminées par l'expérience.

3. Notre méthode utilise donc essentiellement l'équation radiale de Schrödinger.

Or la résolution de cette équation comporte une difficulté, celle du choix et du calcul des "valeurs initiales".

Nous avons proposé une nouvelle méthode pour résoudre ce "problème de valeurs initiales" qui consiste à faire un nouveau choix du point de départ et un calcul simple pour les "Valeurs initiales" en ce point. Cette nouvelle méthode est présentée dans le chapitre I.

L'intégration de l'équation radiale sera alors numériquement faite: mais en général la solution obtenue ne satisfait pas aux conditions aux limites: c'est que le potentiel n'est pas compatible avec le temps spectral donné. Dans un premier temps nous améliorons la convergence de la solution en changeant la pente initiale et nous introduisons dans ce travail (Chapitre II) la notion d'"étendre numérique" comme critère possible pour apprécier la qualité de la solution d'essai courante.

Or, les seules conditions aux limites pour la fonction d'onde ne sont pas suffisantes pour que la fonction d'onde soit ac-

ceptable. Il faut en plus que les valeurs calculées de T_V et de B_V soient voisines de leurs valeurs expérimentales. Nous exposons dans les chapitres III et IV le calcul de T_V et de B_V et nous étudions en détail l'influence des variations des "valeurs initiales" de γ_V et de γ'_V sur les valeurs calculées de T_V et de B_V . Le calcul étant fait pour des potentiels divers, d'un même état électronique, une discussion des résultats montre le rôle important que joue la pente initiale dans tous ces calculs et l'importance du choix de cette pente afin d'assurer la convergence de γ_V et la concordance entre valeurs calculées et valeurs expérimentales de T_V et de B_V .

Dans cette même discussion on démontre aussi que ces conditions doivent être toutes réalisées.

Dans la dernière partie de ce travail (chapitre V et VI) nous envisageons la correction d'un potentiel d'essai. Nous étudions d'abord l'influence du déplacement d'un point de retour du potentiel sur la convergence, les valeurs du terme spectral et de la constante de rotation correspondant à tous les niveaux de vibration considérés (chapitre V). Nous

proposons ensuite (chapitre VI) notre nouvelle méthode de détermination du potentiel, méthode entièrement ondulatoire puisqu'elle ne se sert que des propriétés théoriques des fonctions d'onde et des données expérimentales de l'état électronique considéré. Elle ne nécessite pas d'autres hypothèses.

Dans ce même chapitre (VI) nous exposons l'organigramme utilisé et nous donnons les résultats pour l'état $X\Sigma$ de la molécule N_2^+ . Nous avons retrouvé à 10^{-4} près les valeurs expérimentales des niveaux d'énergie et des constantes de rotation pour les niveaux de vibration allant de 0 à 17.

Dans le chapitre VII, enfin, nous donnons les résultats que nous avons obtenus pour l'état $B\Sigma$ de la molécule H_2 , et l'état X de la molécule As_2 . La précision ici est la même que celle obtenue pour l'état $X\Sigma$ de la molécule N_2^+ ; elle est comparable aux meilleures utilisations de la méthode RKR.

En résumé, nous présentons à la fin de ce travail une nouvelle méthode, entièrement ondulatoire, de détermination du potentiel électronique d'une molécule diatomique. La méthode est basée:

- sur les conclusions du travail exposé dans la Première Partie (chapitre I et II) où nous cherchons les conditions d'obtention d'une fonction d'onde Ψ_V tendant vers zéro aux limites (ce que nous désignerons en abrégé par le mot de convergence).
- et sur les conclusions du travail exposé dans la Deuxième Partie (chapitres III et IV) où nous cherchons à savoir pourquoi cette même fonction d'onde peut ne pas être acceptable physiquement (erreurs importantes sur les valeurs calculées de T_V et de B_V)

C'est seulement dans la Troisième Partie (chapitre V et VI) que nous envisageons la déformation du potentiel puis les détails de la nouvelle méthode. Les résultats sont présentés à la fin de cette partie.

Méthodes de résolution de l'équation
radicale de Schrödinger

21

1. Introduction
2. La méthode de Grandmontagne-Eido
 - 2.1. Calcul des valeurs initiales
 - 2.2. La méthode de résolution
3. La méthode de Cooley
 - 3.1. Calcul des valeurs initiales
 - 3.2. La méthode de résolution
4. La méthode de Kobeissé
 - 4.1. Calcul des valeurs initiales
 - 4.2. La méthode de résolution
5. Discussion
 - 5.1. Choix du point initial
 - 5.2. Choix de la pente initiale
 - 5.3. Convergence de la solution
 - 5.4. Conclusion

1. Pour une molécule diatomique, l'équation radiale de Schrödinger se réduit à la forme:

$$\frac{d^2 \psi_v}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [T_v - U(r)] \psi_v = 0 \quad (1)$$

r est la distance internucléaire

où:

$U(r)$ est le potentiel de l'état électronique considéré

μ Est la masse réduite de la molécule

$\hbar$ est la constante réduite de Planck

v est le nombre quantique de vibration

T_v est le terme spectral du niveau v

ψ_v est la fonction d'onde de vibration du niveau v

Il n'y a de solutions analytiques pour cette équation que pour certains potentiels bien connus (1), ou dans certains cas bien limités (5).

Dans tous les autres cas, on a recours au traitement numérique de l'équation (1). Ce traitement nécessite la connaissance en un point initial de coordonnées (r_0, ψ_0) et de la pente initiale ψ'_0 (6).

Le choix de ces valeurs initiales pose un problème que nous allons appeler " le problème des valeurs initiales ". Ce même choix suggéré, la méthode de la résolution numérique à adopter.

Dans ce chapitre nous rappelons dans les paragraphes 2 et 3 deux solutions proposées par des travaux antérieurs pour résoudre ce problème et nous proposons une nouvelle solution dans le paragraphe 4.

2. La méthode de Grandmontagne-Eido:

2.1. R. Grandmontagne (7) a déjà proposé de prendre pour r_0 l'abscisse du point de retour de gauche G_V (l'une des intersections de la droite $y = T_V$ avec la courbe $y = U(r)$; (Fig 1)) .

D'après l'équation (1), on voit qu'au point G_V , la fonction d'onde ψ_V admet un point d'inflexion. Il s'agit de déterminer ψ_0 et ψ'_0 en ce point.

ψ_0 peut être arbitrairement choisi, puisque la solution l'équation (1) n'est connue qu'à une constante multiplicative près.

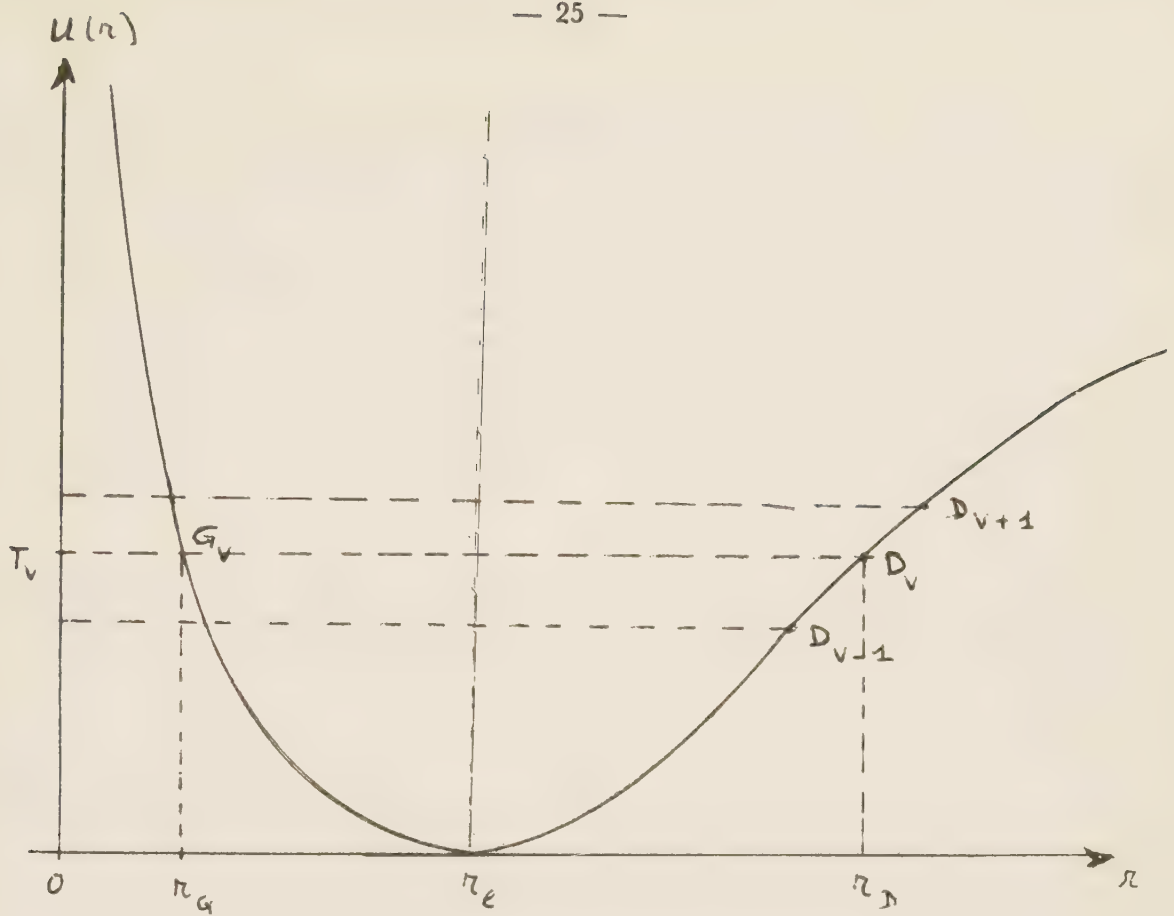


Fig.1

Courbe de potentiel électronique

$U(r)$ = fonction potentielle

r = distance internucléaire

r_e = valeur de r à l'équilibre

V = nombre quantique de vibration

T_v = terme spectral

D_v = point de retour de droite

G_v = point de retour de gauche

Le calcul de γ'_0 en ce point, a été fait pour une fonction de Morse correspondant au potentiel : $U_M = D (1 - \exp -a(r-r_e))^2$

La fonction d'onde de Morse est:

$$\gamma_v = N_v e^{-z/2} z^{b/2} L_v^b(z)$$

$$z = k e^{-a(r-r_e)}$$

$$k = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e}$$

$$a = 2 \sqrt{\pi^2 \frac{\omega_e x_e}{h N} \mu c}$$

$$b = k - 2v - 1$$

$$L_v^b(z) = \sum_{i=0}^v C_{v+b}^{v-i} \times \frac{(-z)^i}{i!} = \text{polynôme de laguerre généralisé}$$

N_v = facteur de normalisation

En écrivant l'expression de la dérivée logarithmique de γ_v , on trouve:

$$\frac{1}{\gamma_v} \times \frac{d\gamma_v}{dr} = a \left[\frac{z-b}{2} - \frac{z}{L_v^b(z)} \times \frac{dL_v^b(z)}{dz} \right] \quad (2)$$

Le calcul du rapport $(\frac{\gamma'}{\gamma})_0$, au point $r = r_0$, comporte une difficulté: celle du calcul des polynômes de Laguerre. Cette

difficulté bien connue se pose même pour le calcul sur ordinateur. R. Grandmontagne (8) avait déjà proposé une méthode permettant de manipuler les polynômes de Laguerre, sans perte de précision. Nous avons, autrefois, utilisé (9) cette méthode pour calculer les valeurs initiales pour les états $X\Sigma$ et $B\Sigma$ de N_2^+ . Elle a été aussi utilisée par P. Perdigon (10).

Cette méthode implique une hypothèse. Elle admet que la branche de gauche ($r < r_e$) est une fonction de Morse, ce qui est approximativement vrai dans plusieurs cas usuels.

2.2. R. Eido (11) a adopté cette solution du problème des "valeurs initiales" pour calculer les fonctions d'ondes Ψ_v par la méthode de Runge-Kutta d'ordre R. (6)

Pour un niveau v donné, il prend au départ comme valeur initiale $(\Psi' / \Psi)_0$ la valeur de Morse que nous avons calculée (9). Puis il retouche cette valeur de façon à assurer la convergence de la solution à gauche, c.à.d. quand $r \rightarrow 0$.

Cette méthode donne des solutions Ψ_v qui ne convergent pas à

droite, c.à.d. quand $r \rightarrow +\infty$. Le comportement de γ_V à droite correspond à l'une des possibilités (a), (b) et (c) de la figure 2.

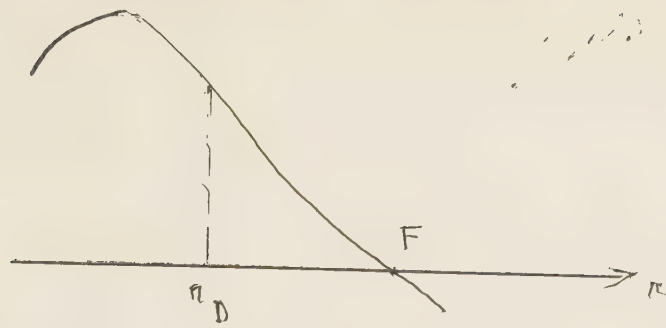
En toute rigueur, on ne peut dire qu'il y a convergence de γ_V à droite que dans le cas (b). Mais ce cas ne se présentant pas dans la pratique il est cependant possible, et dans les limites de la précision numérique, d'admettre que le cas (c) est lui aussi un cas de "convergence numérique" si γ_m reste suffisamment "faible".

Nous donnons dans la figure 3 deux exemples des fonctions d'onde calculées par Eido, où on voit que la bonne convergence n'est pas réalisée.

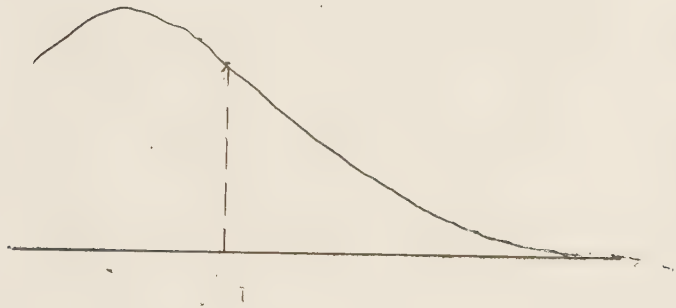
3. La méthode de Cooley:

3.1. Cooley (12) a choisi deux points de départ $r=0$ et $r=+\infty$, où, la fonction γ_V aussi bien que sa dérivée doivent être nulles.

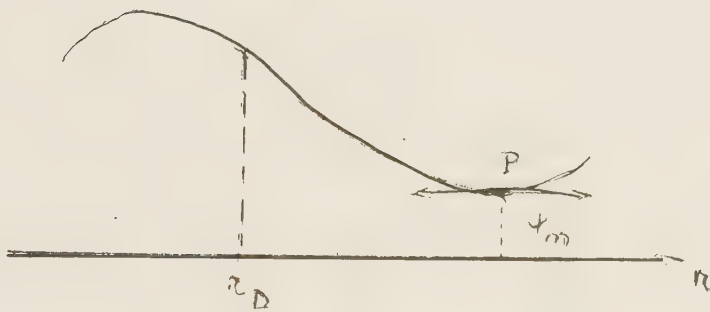
Afin de résoudre l'équation sans obtenir la solution banale



cas (a)



cas (b)



cas (c)

Fig.2

Comportement de la branche exponentielle
d'une fonction d'onde de vibration.

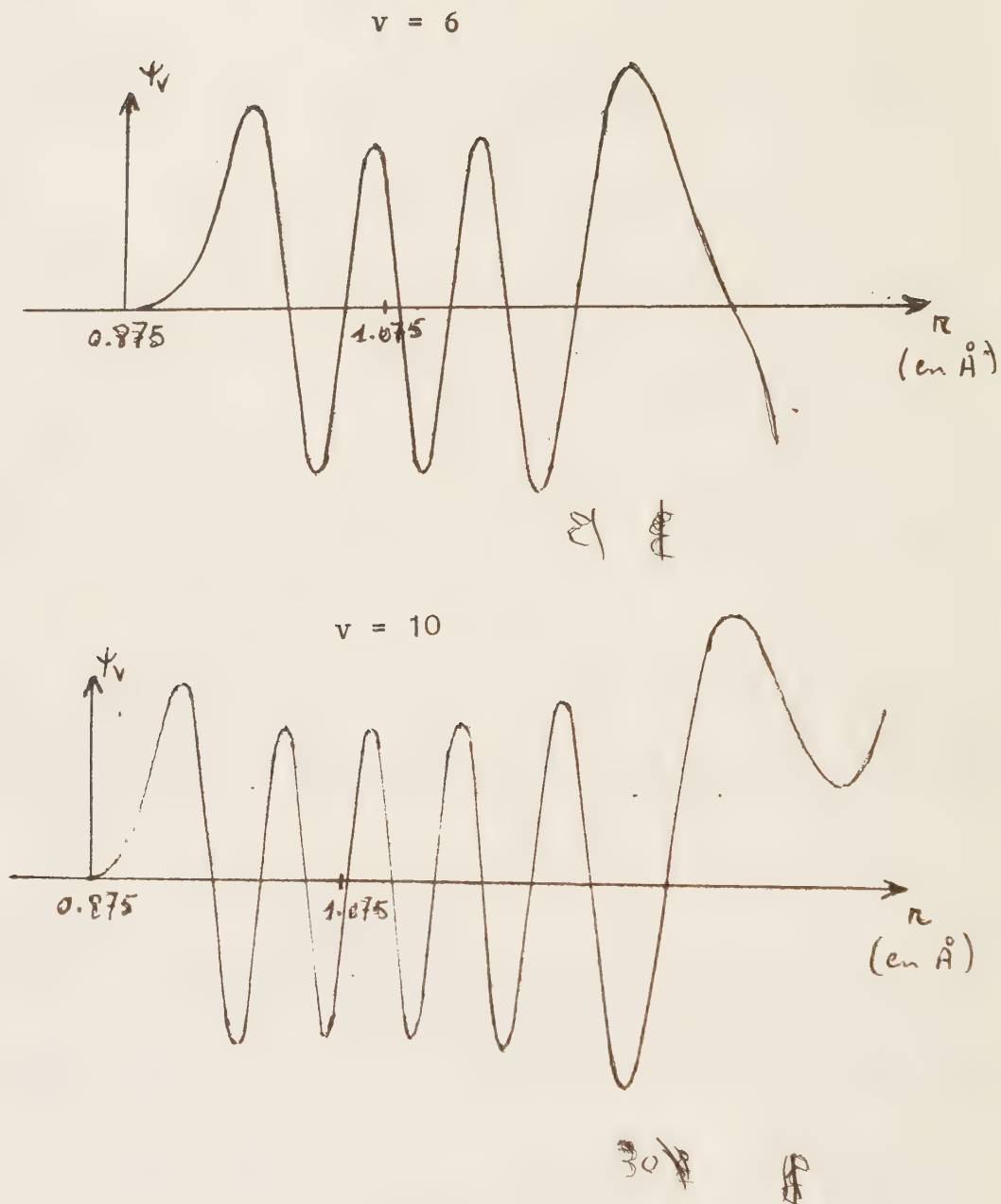


Fig.3

Fonctions d'onde calculées par Eido (11) pour deux niveaux de vibration de l'état $B^2\Sigma$ de la molécule N_2^+

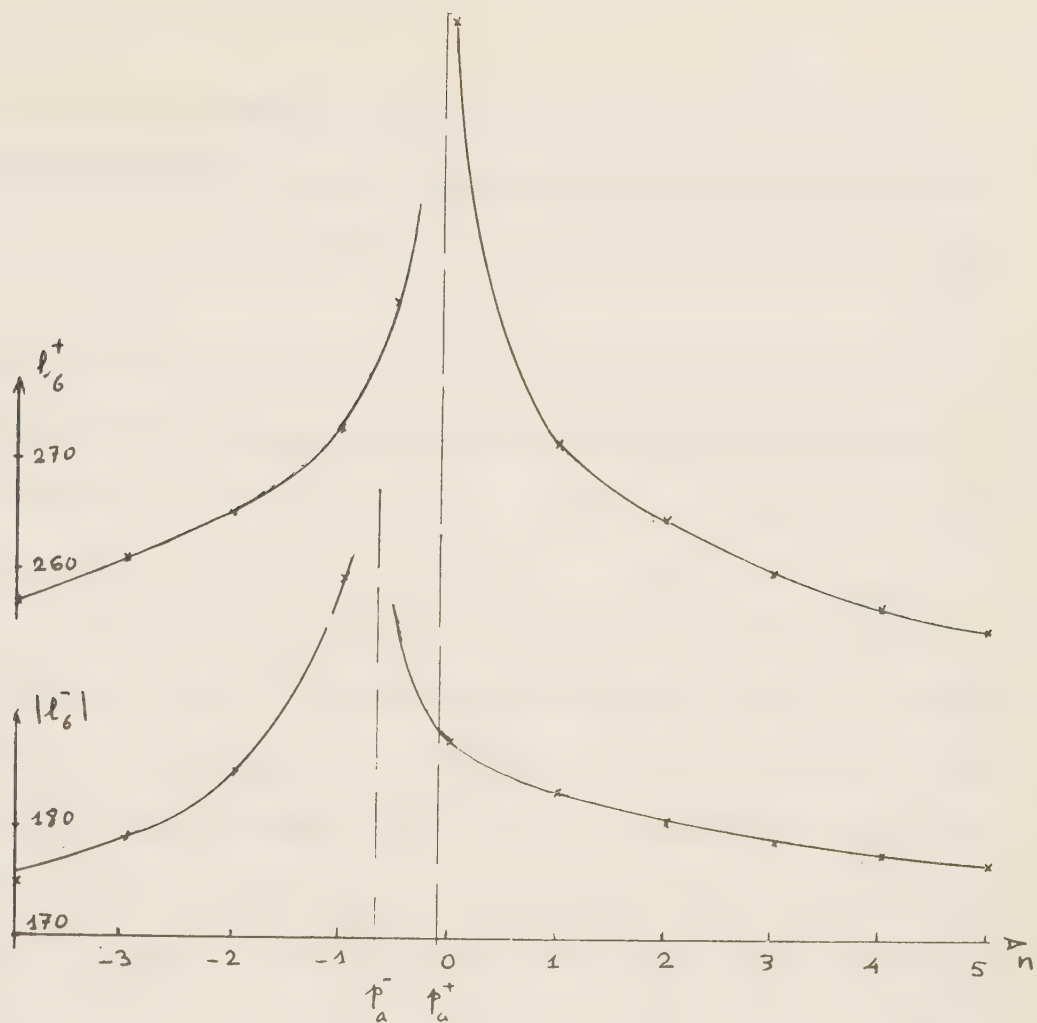


Fig.4

Fig.4

Variations de l'étendue numérique à droite l^+ et à gauche l^- en fonction de la pente initiale ψ'_0 pour le niveau $v=6$ de l'état $X\Sigma$ de la molécule N_2^+ . (Potentiel U_K).

$$\psi'_0 = (\psi'_0)_M \times \left(1 + \frac{n}{20}\right)$$

$\gamma_v(r) = 0$, il se sert d'une forme asymptotique de $\gamma_v(r)$ (quand $r \rightarrow 0$) pour déduire du premier point un second point (d'ordonnée non nulle).

3.2. Cooley a utilisé ces valeurs initiales pour la résolution de l'équation (1) par la méthode de Numérov (13). Cette équation peut aussi bien être résolue par une méthode de Runge-Kutta.

L'inconvénient de la non-convergence de la solution à droite (quand le point initial est pris en $r=0$) se manifeste ici aussi. Cooley évite cette difficulté en arrêtant la résolution numérique à une distance finie $r=r_c$ appartenant à la région moyenne de la fonction d'onde. Il recommence alors la résolution de l'équation à partir d'un point initial à droite (quand r est "infini") qu'il poursuit jusqu'au point r_c .

Afin d'assurer une bonne jonction au point d'abscisse r_c (même ordonnée, même pente), il retouche la partie asymptotique

4. La méthode de Kobeissé:

4.1. Nous avons proposé une solution du problème des valeurs initiales " qui consiste à placer le point initial au minimum du potentiel ($r_0 = r_e$).

En admettant que le potentiel au voisinage immédiat de ce point est une fonction de Morse, le rapport $(\frac{\gamma'_v}{\gamma_v})$ donné par l'expression (2) devient :

$$\left[\frac{1}{\gamma_v} \times \frac{d\gamma_v}{dn} \right]_{n=r_e} = \left[\frac{z-b}{2} - \frac{z}{L_v^b(z)} \times \frac{dL_v^b(z)}{dz} \right]_{z=k}$$

ou encore en tenant compte de la relation $b = k-2v-1$,

$$\left(\frac{\gamma'_v}{\gamma_v} \right)_{n_e} = \left[v + \frac{1}{2} - Y_v \right] \quad (2').$$

avec

$$Y_v = \left[\frac{z}{L_v^b(z)} \times \frac{dL_v^b(z)}{dz} \right]_{z=k}$$

Pour calculer $(\frac{\gamma'_v}{\gamma_v})_0$ pour un niveau v donné, nous avons éliminé le calcul des polynômes de Laguerre en établissant (14) une relation de récurrence entre Y_{v+1} et Y_v .

En effet, nous avons :

$$Y_v = \left[\frac{k}{L_v^{k-2v-1}(z)} \times \frac{d}{dz} L_v^{k-2v-1}(z) \right]_{z=k}$$

$$Y_{v+1} = \left[\frac{k}{L_{v+1}^{k-2v-3}(z)} \times \frac{d}{dz} L_{v+1}^{k-2v-3}(z) \right]_{z=k}$$

En tenant compte de la relation :

$$z \cdot \frac{d}{dz} L_n^\alpha(z) = n L_n^\alpha(z) - (n+\alpha) L_{n-1}^\alpha(z)$$

nous obtenons:

$$Y_{v+1} = (v+1) - (k-v-2) \times \frac{L_v^{k-2v-3}(k)}{L_{v+1}^{k-2v-3}(k)}$$

Il suffit alors d'utiliser la relation

$$L_n^\alpha(z) = L_n^{\alpha+1}(z) - L_{n-1}^{\alpha+1}(z)$$

deux fois pour passer de $k-2v-3$ à $k-2v-1$

Pour ne garder que les polynômes de degré v et $v+1$, nous utilisons la relation:

$$(n+1) L_{n+1}^\alpha(z) - (2n+\alpha+1-z) L_n^\alpha(z) + (n+\alpha) L_{n-1}^\alpha(z) = 0 \quad (3)$$

Chaque fois qu'il l'était nécessaire. Nous avons finalement trouvé :

$$\frac{L_V^{k-2v-3}(z)}{L_{v+1}^{k-2v-3}(z)} = \frac{\frac{k-2v-2}{k-v-1} L_V^{k-2v-1}(z) + \frac{2(v+1)}{(k-v-2)} L_{v+1}^{k-2v-1}(z)}{-2L_V^{k-2v-1}(z) + \frac{k-2v-2}{k-v-1} L_{v+1}^{k-2v-1}(z)}$$

et en tenant compte que $Y_V = v - (k-v-1) \frac{L_{v-1}^{k-2v-1}(k)}{L_v^{k-2v-1}(k)}$ devient

$$Y_V = v + (v+1) \times \frac{L_{v+1}^{k-2v-1}(k)}{L_v^{k-2v-1}(k)} \quad \text{grâce à (3), et en achevant le}$$

calcul, nous aboutissons à la relation :

$$Y_{v+1} = -k(v+1) \times \frac{(v-Y_V) - (k-v-1)}{(v-Y_V)(k-2v-2) + 2(v+1)(k-v-1)} \quad (4)$$

avec :

$$Y_0 = \frac{k}{L_0^{k-2v-1}(k)} \times \frac{dL_0^{k-2v-1}(k)}{dz} = 0$$

Afin de simplifier davantage cette relation, nous avons posé la terme "variable" dans (4) $v - Y_v = \varphi_v$, alors $\frac{\varphi'_v}{\varphi_v} = a \left[\varphi_v + \frac{1}{2} \right]$

La relation de recurrence pour φ_v s'écrit sous la forme .

$$\varphi_v = v(k-v) \times \frac{\varphi_{v-1} - (k-2v)}{(k-2v)\varphi_{v-1} + 2v(k-v)} \quad (5)$$

avec $\varphi_0 = 0$

La relation (5) présente donc l'avantage:

- d'éviter le calcul des polynômes de Laguerre pour la détermination de $\left(\frac{d\psi}{dr} \right)_0$
- de déterminer $\left(\frac{d\psi}{dr} \right)_0$ avec une grande précision, si grand soit v , les seules opérations à faire étant les opérations élémentaires de l'arithmétique.

4.2. Nous utilisons ces valeurs initiales pour la résolution de l'équation (1) par la méthode de Runge-Kutta.

Notre procédé diffère de celui de Eido déjà exposé (et qui

utilise aussi la méthode de Runge-Kutta) en deux points:

a- Le choix des valeurs initiales est fait ici en un seul point ($r=r_e$) pour toutes les fonctions d'onde considérés au lieu d'être pris au point G_v (fig 1) qui varie d'un v à l'autre.

b- La pente initiale n'est pas choisie de façon à assurer la convergence de Ψ_v à gauche uniquement, mais d'assurer la convergence à droite ou à gauche suivant un procédé nouveau.

Ce procédé consiste à rendre mesurable la "convergence numérique".

Ceci devient possible en faisant les remarques suivantes:

- La partie exponentielle (gauche ou droite) de Ψ_v présente toujours un zéro ou un extrémum (cas (a) et cas (c) de la figure 2.) . Le cas (b) de la figure 2 ne s'est jamais présenté numériquement dans nos essais (§). Nous appellerons dans la suite " point terminal " P_v d'une branche exponentielle de Ψ_v le zéro ou l'extrémum qu'elle présente.

(§) Il semble que ceci provient de l'imprécision commise sur la pente initiale.

- l'abscisse l_v^+ (comptée à partie de re) du point terminal P_v^+ de la branche de droite de Ψ_v permet de "mesurer" la qualité de la "convergence numérique" de Ψ_v à droite ($r \rightarrow +\infty$).

l_v^+ sera appelée "l'étendue numérique droite" de Ψ_v .

- de même l'abscisse l_v^- (comptée à partir de re) du point terminal P_v^- de la branche de gauche de Ψ_v permet de mesurer la qualité de la " convergence numérique " de Ψ_v à gauche ($r \rightarrow 0$).

l_v^- sera appelée " l'étendue numérique gauche" de Ψ_v .

Nous associons enfin à toute solution numérique de l'équation (1) une longueur l_v que nous appellerons " l'étendu numérique" de Ψ_v et qui est définie par:

$$l_v = l_v^+ - l_v^-$$

Notre nouveau procédé consiste donc à trouver la pente initiale de Ψ_v qui assure à Ψ_v la meilleur " convergence numérique" possible, c.à.d. les plus grandes valeurs possibles pour l_v^+ , l_v^- et par conséquent pour l_v .

Nous donnons dans la suite un exemple de la recherche de la pente initiale :

Nous considérons le niveau $v=6$ de l'état $X^2\Sigma_g^+$ de la molécule N_2^+ . Nous intégrons l'équation (1) avec le potentiel U_k que nous avons calculé dans un récent travail (15) en donnant à T_v et à μ les valeurs trouvées par A.E. Douglas (16).

Le calcul a été fait pour plusieurs valeurs de la pente initiale. L'une de ces valeurs correspond à celle $(\gamma'_0)_M$ d'une fonction de Morse. Les autres valeurs se déduisent de $(\gamma'_0)_M$ en ajoutant chaque fois le vingtième de $(\gamma'_0)_M$; c.à.d. suivant la loi:

$$p = \frac{\gamma'_0}{\gamma_0} = (\gamma'_0)_M / (\gamma_0)_M \times \left[1 + \frac{n}{20} \right]$$

où n est un entier

Nous présentons dans le tableau I les variations de l^- , l^+ et l en fonction de p , donc de n . Pour chaque valeur de n donnée dans la première colonne, nous donnons dans la deuxième et dans la troisième colonne respectivement les valeurs en Angström de l^- et l^+ . La quatrième colonne est enfin réservée à l'étendue numérique l .

Tableau I

Calcul de l'étendue numérique l de en
fonction de la pente initiale.

n	l^- (en Å)	l^+ (en Å)	l (en Å)
-4	-0,165	0,257	0,422
-3	-0,169	0,261	0,430
-2	-0,175	0,265	0,440
-1	-0,195	0,273	0,468
0	-0,178	0,311	0,489
1	-0,174	0,272	0,446
2	-0,171	0,265	0,436
3	-0,169	0,260	0,429
4	-0,168	0,257	0,425
5	-0,167	0,255	0,422

Nous voyons d'après ce tableau que la fonction $l^- = l^-(\gamma'_0)$ admet une asymptote pour une valeur p^- de γ'_0 . De même la fonction $l^+ = l^+(\gamma_0^1)$ est asymptote pour une valeur p^+ de γ_0^1 .

Nous donnons dans la figure 4 les courbes représentatives de l^+ et de l^- en fonction de n pour la fonction γ_6 . Nous en donnons dans le chapitre IV d'autres exemples de la variation de l'étendue numérique d'une fonction avec la pente initiale.

Or en observant la nature d'une branche exponentielle de γ_6 , on constate que cette nature ne change que lors du passage de l'étendue numérique de cette branche par son asymptote.

En d'autres termes, quand le point terminal d'une branche exponentielle est un zéro, la croissance de l'étendue numérique correspond à un zéro du plus en plus éloigné de r_e .

Par contre quand le point terminal de la branche exponentielle est un "maximum", la croissance de l'étendue numérique correspond à une ordonnée du maximum de plus en plus petite (et à une abscisse

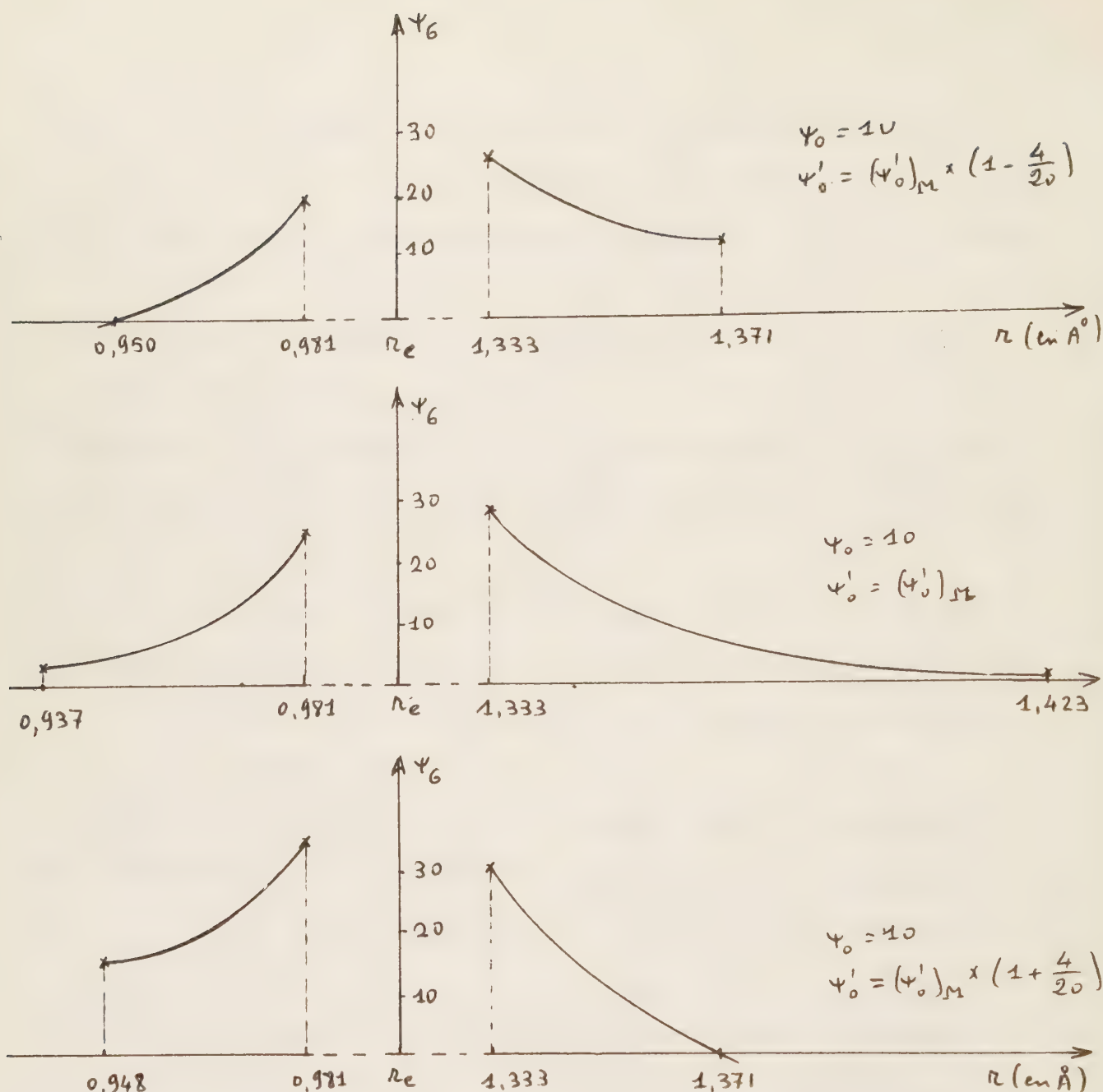


fig.5

Comportement des deux branches exponentielles de la fonction d'onde ψ_6 (Etat $X\Sigma$, molécule N_2^+ , potentiel U_K) pour certaines valeurs de la pente initiales $\psi'_0 = (\psi'_0)_M \times \left(1 + \frac{n}{20}\right)$

de plus en plus grande).

Le changement de nature du point terminal (passage d'un zéro à un "maximum" ou vice-versa) correspond précisément , pour l'étendue numérique, au passage par l'asymptote. Nous donnons dans la figure 5 la branche exponentielle de droite et celle de gauche de ψ_6 pour certaines valeurs de la pente initiales (certaines valeurs de n).

L'on voit que la meilleure convergence numérique de la branche exponentielle de gauche est obtenue pour : $-1 < n < 0$. Il en est de même pour la branche exponentielle de droite.

Nous disons que la même pente initiale a donné la meilleure convergence numérique pour la fonction d'onde à droite et à gauche et nous écrivons : $\dot{p}^- = \dot{p}^+$ (à $\frac{(\psi_0')_M}{(\psi_0)_M} \times \frac{1}{20}$ près).

Mais quand cette égalité n'est pas réalisée, nous mettons en cause le potentiel électronique donné. Nous verrons dans le chapitre IV des exemples où cette "égalité" n'est pas réalisée.

Notre méthode permet donc, en plus, de contrôler la validité

des potentiels électroniques des molécules diatomiques.

5. Discussion

Nous allons comparer notre méthode aux deux autres sur les points suivants:

5.1. Choix de r_0

Pour un niveau v donné, la méthode de Cooley choisit deux points initiaux, chacun pour l'une des branches exponentielles de Ψ_v . La méthode de Grandmontagne ne choisit qu'un seul point, le point de retour de gauche du niveau v considéré. Dans les deux méthodes l'abscisse r_0 du point choisi varie d'un niveau à l'autre.

Notre méthode choisit un seul point initial dont l'abscisse r_0 (prise égale à la valeur r_e de r à l'équilibre) reste la même pour tous les niveaux de l'état électronique considéré.

5.2. Choix de Ψ'_0 :

Les trois méthodes partent d'une hypothèse sur la valeur de Ψ'_0 et cherchent à trouver la "bonne valeur" de Ψ'_0 (§).

(§) La méthode de numérov remplace la connaissance de Ψ'_0 par celle de l'ordonnée d'un deuxième point.

Eido admet que la branche gauche du potentiel ($r < r_e$) obéit à la loi de Morse.

L'hypothèse de Cooley porte sur la forme des deux parties exponentielles de la fonction d'onde. Ce qui revient, en fait, à faire une hypothèse sur le potentiel dans les régions extrêmes c.à.d. quand $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow +\infty$.

Dans notre méthode nous admettons que le potentiel obéit à la loi de Morse dans un petit domaine entourant r_e , c.à.d. dans un intervalle $[r_e - h, r_e + h]$ où h est le pas d'intégration utilisé (h est égal à 10^{-3}Å dans les calculs que nous avons effectués. Mais on voit que cette façon de procéder n'est qu'une commodité et qu'on aurait pu proposer une valeur arbitraire à γ'_0 au point $r = r_e$ puisqu'on la modifie immédiatement après.

Dans notre méthode, le calcul préliminaire de γ'_0 est aussi facile que dans la méthode de Cooley. Celle de Grandmontagne nécessite toujours un calcul préalable plus important.

5.3. Convergence de la solution:

La méthode de Eido assure toujours la convergence à gauche. La convergence à droite n'est pas obtenue en général. Cet inconvénient pourrait être considéré comme étant un avantage si le but du calcul était de contrôler la validité du potentiel. C'est cette remarque qui a inspiré notre travail.

La méthode de Cooley "impose" la convergence de la solution aussi bien à droite qu'à gauche. La difficulté réside dans le raccordement de deux solutions au point d'arrêt désigné plus-haut par r_e .

Notre méthode retient pour γ_v la solution qui possède "l'étendue numérique" maximale. Elle permet en outre de contrôler le potentiel en comparant les deux valeurs de γ'_0 qui assure la convergence à gauche et à droite. Ces deux valeurs ne sont différentes que si le potentiel n'est pas correct.

5.4. Conclusion

Nous avons présenté une nouvelle méthode de résolution numérique de l'équation radiale de Schrödinger.

Notre méthode n'utilise en définitive aucune hypothèse sur les valeurs initiales ou sur la forme du potentiel en aucun point.

Elle permet, en plus de la détermination de la fonction d'onde, de contrôler la validité du potentiel utilisé.

Chapitre II

Le programme et les résultats

1. Introduction
2. Traitement numérique de l'équation
3. Calcul de " l'étendue numérique " de la fonction d'onde
4. Etude de la variation de la pente initiale
5. L'organigramme
6. Exemples des résultats
7. Discussion
8. Conclusion



1. Introduction :

Le programme comporte essentiellement:

- a)- La résolution numérique de l'équation radiale de Schrödinger pour $r > r_e$ avec une pente initiale de Morse $(\gamma'_0)_M$.
- b)- Le calcul de l'étendue numérique de la branche de droite de la solution.
- c)- Une itération sur (a) et (b) en faisant varier la pente initiale et une recherche de la pente qui donne, pour cette branche, la plus grande étendue numérique .

D'après la méthode exposée dans le chapitre précédent on voit que si les pentes qui donnent la convergence à droite et à gauche sont égales, la solution de l'équation qui correspond à cette pente est bien la fonction d'onde γ_v recherchée.

Dans ce chapitre nous allons apporter certains détails concernant les opérations (a), (b) et (c) et nous donnerons certains résultats à titre d'exemples.

2. Le traitement numérique de l'équation :

Deux méthodes sont généralement utilisées pour la résolution numérique des équations différentielles linéaires. L'une due à Numérov (13) donne une erreur de l'ordre de h^6 , où h est le pas d'intégration. L'autre méthode, celle de Runge-Kutta d'ordre 5 donne une erreur de l'ordre de h^5 .

Mais un travail récent (18) prouve bien que les erreurs dans les deux cas sont équivalents.

Nous avons choisi donc d'utiliser la méthode de Runge-Kutta qui a, pour nous, l'avantage de faire intervenir explicitement la dérivée γ' . Nous rappelons, ici, les relations de récurrence utilisées par cette méthode et adaptées à notre équation:

On désigne par:

$$x = r - r_e$$

$$h = \text{pas d'intégration}$$

$$x_p = p \times h$$

$$y_p = \gamma_v(x_p)$$

$$\begin{aligned}
 z_p &= \psi'_v(x_p) \\
 u_p &= U(x_p) \\
 u_{p+1/2} &= U(x_p + h/2) \\
 k &= 2\mu / \hbar^2 \\
 m_0 &= \hbar k [u_p - T_v] \times y_p \\
 m_1 &= \hbar k [u_{p+1/2} - T_v] \times (y_p + \hbar/2 \times z_p) \\
 m_2 &= \hbar k [u_{p+1/2} - T_v] \times (y_p + \hbar/2 \times z_p + \hbar/4 \times m_0) \\
 m_3 &= \hbar k [u_p - T_v] \times (y_p + \hbar z_p + \hbar/2 \times m_1)
 \end{aligned}$$

Les relations de récurrences qui permettent de déduire des valeurs de y_p et z_p en un point x_p celles du point suivant d'abscisse x_{p+1} , s'écrivent:

$$y_{p+1} = y_p + \hbar z_p + \frac{\hbar}{6} (m_0 + m_1 + m_2)$$

$$z_{p+1} = z_p + \frac{1}{6} (m_0 + 2m_1 + 2m_2 + m_3)$$

Les constantes k et T sont données par leurs valeurs expérimentales connues. Le potentiel $U(r)$ est donné à l'ordinateur par l'ensemble des coordonnées de ses points de retour. Les autres

valeurs de $U(r)$ (pour les autres valeurs de r) sont calculées par une interpolation convenable que nous étudierons en détail dans le chapitre III.

3. Calcul de 1 :

On commence la résolution pour $x > 0$ par exemple ; le traitement étant exactement le même pour $x < 0$. Il s'agit maintenant de choisir un point d'arrêt.

Or nous avons déjà vu (cf.I.4) que la partie exponentielle de la solution rencontrera, nécessairement un zéro (fig.2(a) ou un "maximum" (fig.2(c)), dont il s'agit de déterminer l'abscisse.

Deux tests sont donc nécessaires pour déterminer 1^+ . On désigne par x_d l'abscisse du point de retour (de droite) du niveau v considéré, et par y_d et z_d les valeurs de ψ et ψ' pour cette abscisse.

Le premier test consiste à savoir si y (pour $x > x_d$) a même signe que y_d ou non. Quand y change de signe, on s'arrête

et on a ainsi l^+ à un h près.

Si y garde le signe de y_d , on se sert du second test qui consiste à savoir si z (pour $x > x_d$) a même signe que z_d ou non. Quand z change de signe, on s'arrête et on a ainsi, ici aussi, l^+ à un h près.

Le cas où y et z gardent les signes de y_d et z_d respectivement quelque soit $x > x_d$ correspond bien à la convergence idéale (fig.2 (b)) prévue par la théorie. Ce cas ne se réalise numériquement que si on arrête la résolution pour un x jugé suffisamment grand. Nous avons préféré éviter ce choix, toujours arbitraire, et recherché le "point terminal" (zéro ou extrémum) si loin soit-il, pour déterminer l^+ .

Ce même travail se répète à gauche ($x < 0$) et permet de déterminer l^- , "étendue numérique" à gauche (de r_e) de la solution obtenue.

4. Variation de la pente initiale :

Afin de chercher la solution la plus étendue, nous avons

choisi, suite à plusieurs essais, de faire varier la pente initiale ψ'_0 de la façon suivante:

On effectue la résolution numérique de l'équation de Schrödinger et le calcul de l^+ (ou l^-) avec deux pentes initiales différentes $(\psi'_0)_1$ et $(\psi'_0)_2$.

En premier temps l'une $(\psi'_0)_1$ est prise égale à la pente de Morse $(\psi'_0)_M$ en r_e . L'autre est prise égale à $(\psi'_0)_2 = (\psi'_0)_M + \Delta\psi'_0$ avec $\Delta\psi'_0 = \frac{(\psi'_0)_M}{20}$

On compare ensuite les valeurs correspondantes l_1 et l_2 de l^+ (ou de l^-)

Si $l_2 > l_1$, on recommence toute l'opération avec les deux pentes : $(\psi'_0)_1 = (\psi'_0)_M + 2\Delta\psi'_0$ et $(\psi'_0)_2 = (\psi'_0)_M + 3\Delta\psi'_0$.

Si $l_2 < l_1$, on prend des ψ'_0 plus petits que $(\psi'_0)_M$ (toujours séparés par le même $\Delta\psi'_0$).

Et on continue à faire varier ψ'_0 dans l'un des sens ou dans l'autre suivant le résultat de chaque étape.

Pour arrêter ce processus, il suffit de considérer à chaque

étape la nature du point terminal (zéro ou "maximum"). Nous continuons à faire varier γ'_0 , suivant la méthode déjà décrite, tant que la nature du point terminal n'a pas changé. Nous nous arrêtons dès que la partie exponentielle présente un maximum au lieu d'un zéro ou vice-versa.

Ce changement de la nature du point terminal exprime, en effet que le graphe de la fonction $l^+ = l^+(\gamma'_0)$ (ou $l^- = l^-(\gamma'_0)$) a passé par une asymptote.

5. L'organigramme.

```

11      DIMENSION NG(24),ND(24),T(24 ,NP 24 ,BE 24
      ***READ(2,11)A,RE ,AM,AK,H,X9,X19
      ***FORMAT(7F10.5)
      I IM      =24
      I
      I
      +-----+
      + DO      12
      + K=1,IM
      +-----+
      I
12  +++++**READ(2,13)NG(K),NP(K),T(K),BE(K)
13  ***FORMAT(2I10,2F20.5)
      I
      I A      =A*H
      I D      =71458.
      I ZH     =40.
      I ZA     =0.
      I
      +-----+
      + DO      99
      + I=1,12
      +-----+
      I
      I II     =I-1
      I
      ***WRITE(3,3925) II
3925 ***FORMAT(1H ,/,/,1H ,5X,30(' '),10X,'NIVEAU',I10,10X,30(' '),
      I
      I XI     =I-1
      I B      =AK-XI
      I ZA     =XI*B*(2.*ZA-B+XI)/((B-XI)
      I        *ZA+2.*XI*B)
      I ZJ     =AM*(0.5+ZA)*10.

```

[illegible]

[illegible]

[illegible]

```

      I
      I
-----
I  18  I
-----

```

87

```

      I
-----
I  U3  =T(M)
I  U2  =(U1+U3)/2.
I  M    =M+1
-----

```

```

      I
      I
-----
I  51  I
-----

```

18

```

      I
-----
I  U3  =XN*(CA*XN+CB)+CC
I  U2  =(U1+U3)/2.-CA*H*H/4.
-----

```

51

```

      I
-----
I  ZQ   =ZP*H
I  XM4  =A*(U1-T(I))*YP
I  XM1  =A*(U2-T(I))*(YP+ZQ/2.)
I  XM2  =A*(U2-T(I))*(YP+ZQ/2.+XM4
        *H/4.)
I  XM3  =A*(U3-T(I))*(YP+ZQ+XM1*H
        /2.)
I  Y     =YP+ZQ+(XM4+XM1+XM2)*H/6.
I  Z     =ZP+(XM4+2.*XM1+2.*XM2+XM3)
        /6.
I  Y1    =(Y+YP)/2.
I  Y2    =Y1*Y1
I  R     =(XN*W+RE)
I  R2    =R*R
I  C     =C+Y2*H
I  B     =B+Y2*H/R2
I  Y3    =Y3+H*(Y2*U2-Y1*(Z-ZP)/A)
-----

```

```

      I
      I

```

[illegible]

1
1

1 502 1

503 $I \times IZ = XIZ + 2.$

I
I

I 502 I

$$I_{ZIM} = (ZI1 + ZI2) / 2.$$

```

+ ****WRITE(3,240) ZIM
+
240 + ****FORMAT(1H ,20X,10(' '),F20.5,10X,10(' '),/)

```

```

I CD      =C+CD
I TD      =TD+Y3
I BD      =B+BD
I NL      =NL+N
I W       =-W
I INC     =2*I1+I2

```

GO TO (8,8,14), INC

```

      A +      ***WRITE(3,7)NG(I)

```

```
7 + ***FORMAT(1H , ' B R A N C H E .   G A U C H E ' , 14, //)
```

$$1 \cdot 12 = 1$$

DO 19
K=1, IM

$$I \quad ND(K) = NG(K)$$

二

```
+  
+  
+ I  
+  
19 +++++++CONTINUE I  
+-----+  
+ I II1 =0  
+ I II2 =0  
+ I XIZ =0.  
+-----+  
+ I  
+ .  
+-----+  
+ I 79 I  
+-----+  
  
+  
+ I  
+-----+  
14 + I TV =TD/CD  
+ I DT =T(II)-TV  
+ I BC =XQ*(BD)/CD  
+ I DB =PE(II)-BC  
+-----+  
+ I  
+  
+ ***WRITE(3,67) DB ,DT,NL  
+  
67 + ***FORMAT(1H ,35X,2E15.7,10X,15,/)  
+  
99 +++++++CONTINUE  
+ CALL EXIT
```

END

6. Exemples des résultats :

Nous nous sommes servi à titre d'exemples, de deux potentiels, de l'état $X^2 \Sigma_g^+$ de la molécule N_2^+ . L'un est celui calculé par D.L. Albritton (19) et qui sera désigné par U_A ; l'autre est le potentiel U_K déjà signalé.

Le calcul est effectué avec un pas d'intégration $h=10^{-3} \text{ A}^\circ$. La recherche de la pente initiale qui assure la plus grande étendue numérique pour chaque branche de γ_v a été faite avec un pas pour γ'_0 égal à $\Delta \gamma'_0 = \frac{(\gamma'_0)_M}{20}$; où $(\gamma'_0)_M$ est la valeur de γ' en r_e pour une fonction de Morse.

Les résultats sont donnés dans le tableau II. Nous donnons pour chacun des deux potentiels et pour certains niveaux de vibration v , deux valeurs trouvées de la pente initiale: la première de ces pentes étant celle qui donne la plus grande valeur à l'étendue numérique l_v^- de la branche de gauche de γ_v l'autre pente étant celle qui donne la plus grande valeur à l'étendue numérique l_v^+ de la branche de droite de γ_v . Nous désignerons ces deux valeurs de la pente initiale de γ_v par γ'_0 et γ'^+_0 .

Tableau II

Calcul de γ_0^- et γ_0^+ pour certains niveaux de vibration ν des deux potentiels d'essais.

ν	Potentiel U_A		Potentiel U_K	
	γ_0^-	γ_0^+	γ_0^-	γ_0^+
0	174,47	122,95	129,42	122,95
1	-14709,06	-18170,01	-17304,77	-18170,01
2	2937,21	2349,77	2232,28	2349,77
3	-5400,34	-6000,38	-6000,38	-5700,36
4	14772,17	12310,14	12310,14	12310,14
5	-126,75	-443,63	-570,38	-663,76
6	-17559,29	-20851,66	-21949,12	-23046,57
7	9313,12	8503,28	8098,36	9313,12
8	-1949,65	-2599,54	-2599,54	-1819,67
9	-29686,36	-51456,43	-31665,50	-33644,59
10	11000,93	7792,32	20542,55	10084,18

Afin d'évaluer les écarts entre γ_0^- et γ_0^+ pour chaque niveau de vibration (et pour un potentiel donné), nous avons choisi de calculer l'écart: $\gamma_0^+ - \gamma_0^-$ en le comparant au pas $\Delta\gamma_0'$ de la pente.

Nous donnons dans le tableau III les valeurs calculées de $\left| \frac{\gamma'_0 - \gamma''_0}{\Delta \gamma'_0} \right|$ pour certains niveaux de vibration v et pour les

deux potentiels considérés. L'erreur commise sur γ'_0 étant égale au pas $\Delta \gamma'_0$, celle commise sur $\left| \frac{\gamma'_0 - \gamma''_0}{\Delta \gamma'_0} \right|$ est donc égale à l'unité.

Tableau III
Calcul de $\left| \frac{\gamma'_0 - \gamma''_0}{\Delta \gamma'_0} \right|$ pour certains niveaux de vibration v des deux potentiels d'essais.

v	Potentiel U_A	Potentiel U_K
0	4	1
1	4	2
2	5	1
3	2	1
4	4	0
5	10	3
6	3	1
7	2	3
8	5	6
9	11	1
10	6	1

Nous avons cherché à vérifier ces résultats, en opérant de la façon suivante:

- On résout l'équation radiale de Schrödinger pour un niveau v avec une pente initiale donné.
- On calcul les étendues numériques l_v^- et l_v^+ .

Nous avons fait ce calcul pour le potentiel U_A , puis le potentiel U_K , en prenant chaque fois (et pour chaque niveau de vibration v) une dizaine de valeurs de la pente initiale γ'_0 réparties autour de celle $(\gamma'_0)_M$ de Morse.

Nous donnons les résultats sous forme de graphes, un pour chaque niveau. Nous portons en ordonnée l'étendue numérique l en millième d'Angstrom, et en abscisse $\gamma'_0 = (\gamma'_0)_M + n \Delta \gamma'_0$. Nous nous sommes contenté de marquer sur l'axe des abscisses certaines valeurs de n . Ainsi le point 0 correspond à la pente de Morse pour le niveau considéré.

Dans les figures 6 à 8 nous donnons les graphes de cinq fonctions d'onde obtenues à partir du potentiel U_A . Dans les fig 9 et 10, ceux obtenues à partir du potentiel U_K .

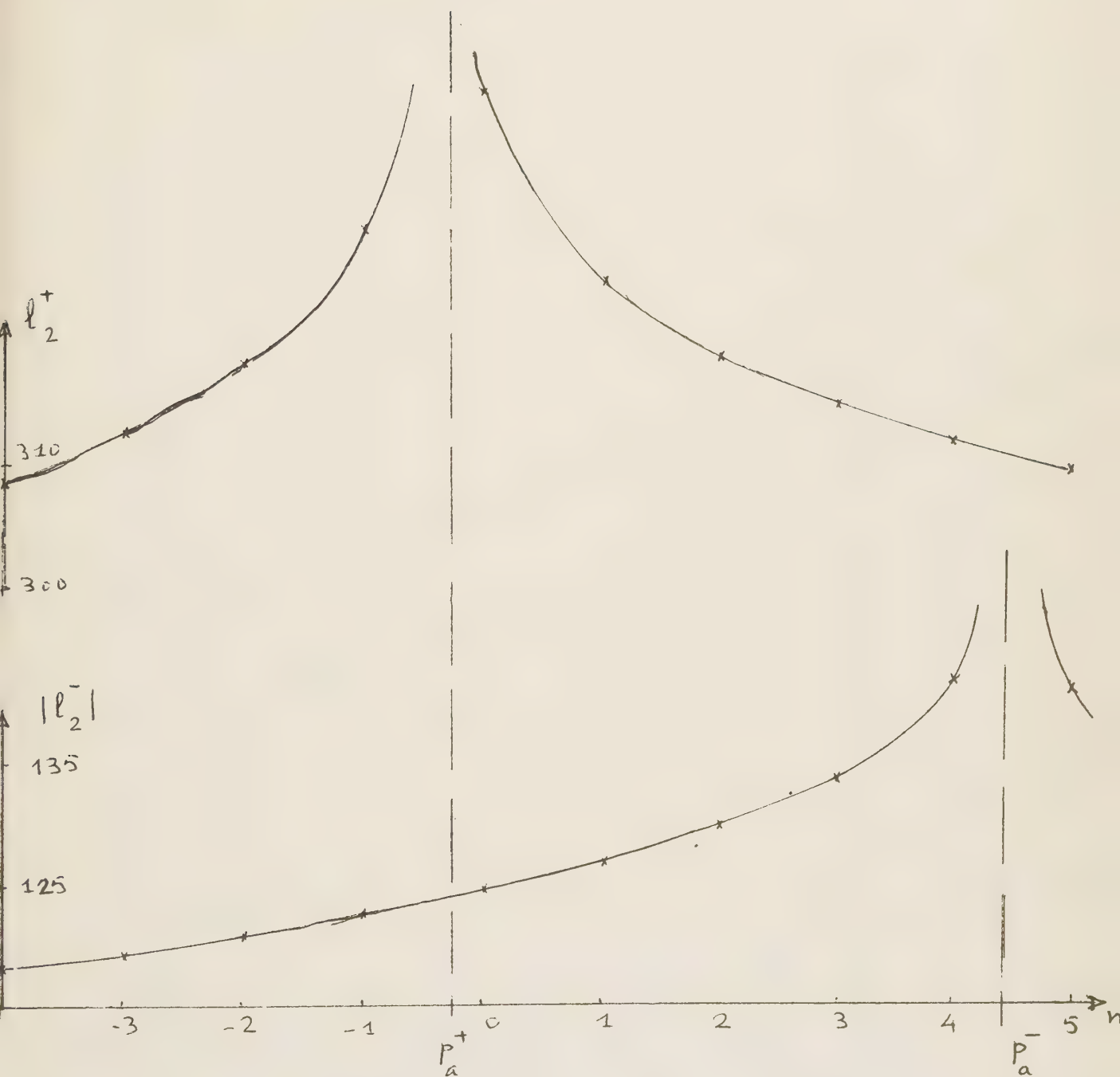


Fig. 6

Variations des étendues numériques l^+ et $|l^-|$ de la fonction d'onde ψ_2 (Etat $X\Sigma$, molécule N_2^+ , potentiel U_A) en fonction de la pente initiale $\psi_0' = (\psi_0')_M \times (1 + \frac{n}{20})$

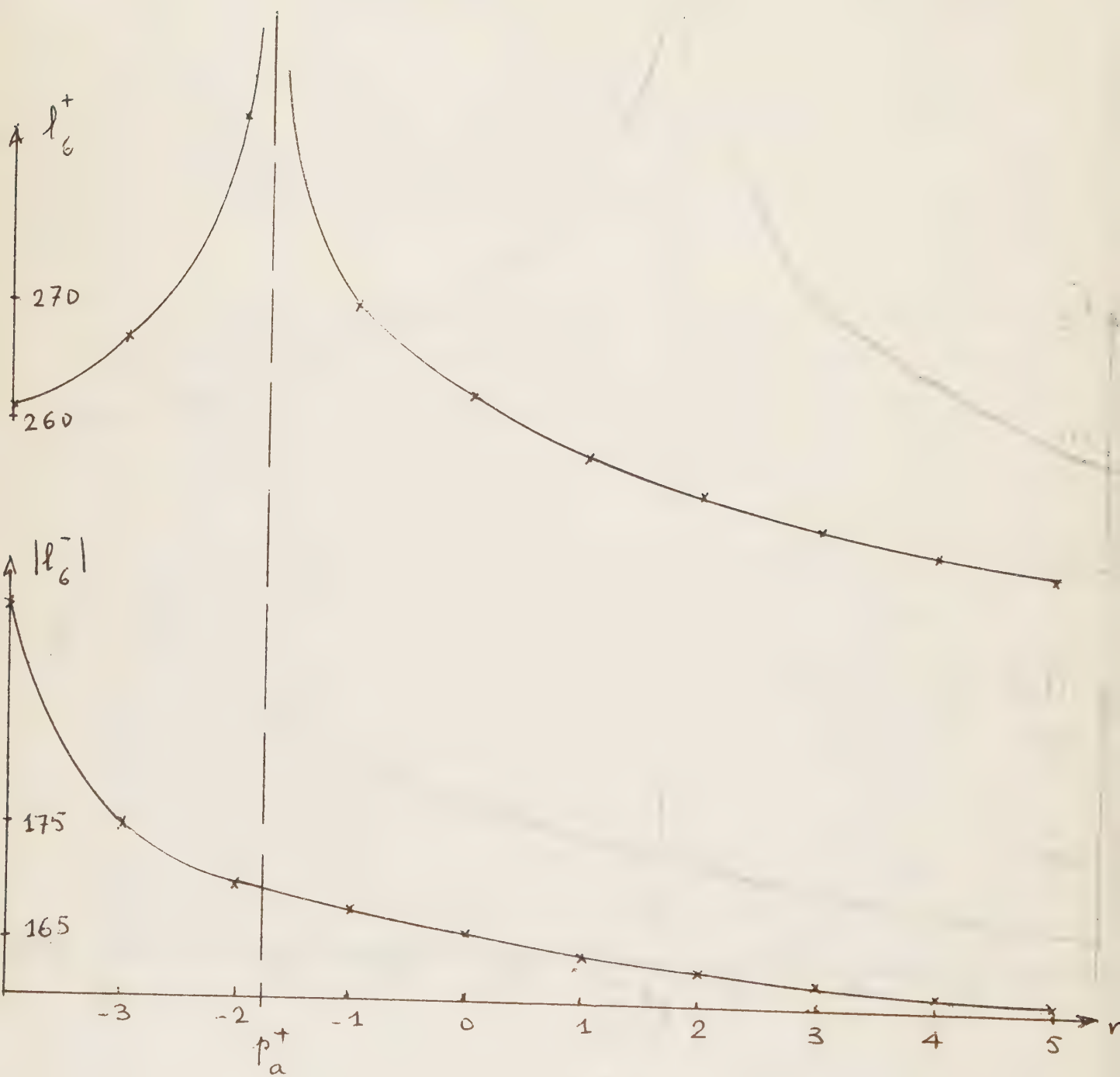


Fig.7

Variations des étendues numériques $|l_6^+|$ et $|l_6^-|$ de la fonction d'onde ψ_6 (Etat $X\Sigma$, molécule N_2^+ , potentiel U_A) en fonction de la pente initiale $\psi'_0 = (\psi'_0)_M \times (1 + \frac{n}{20})$

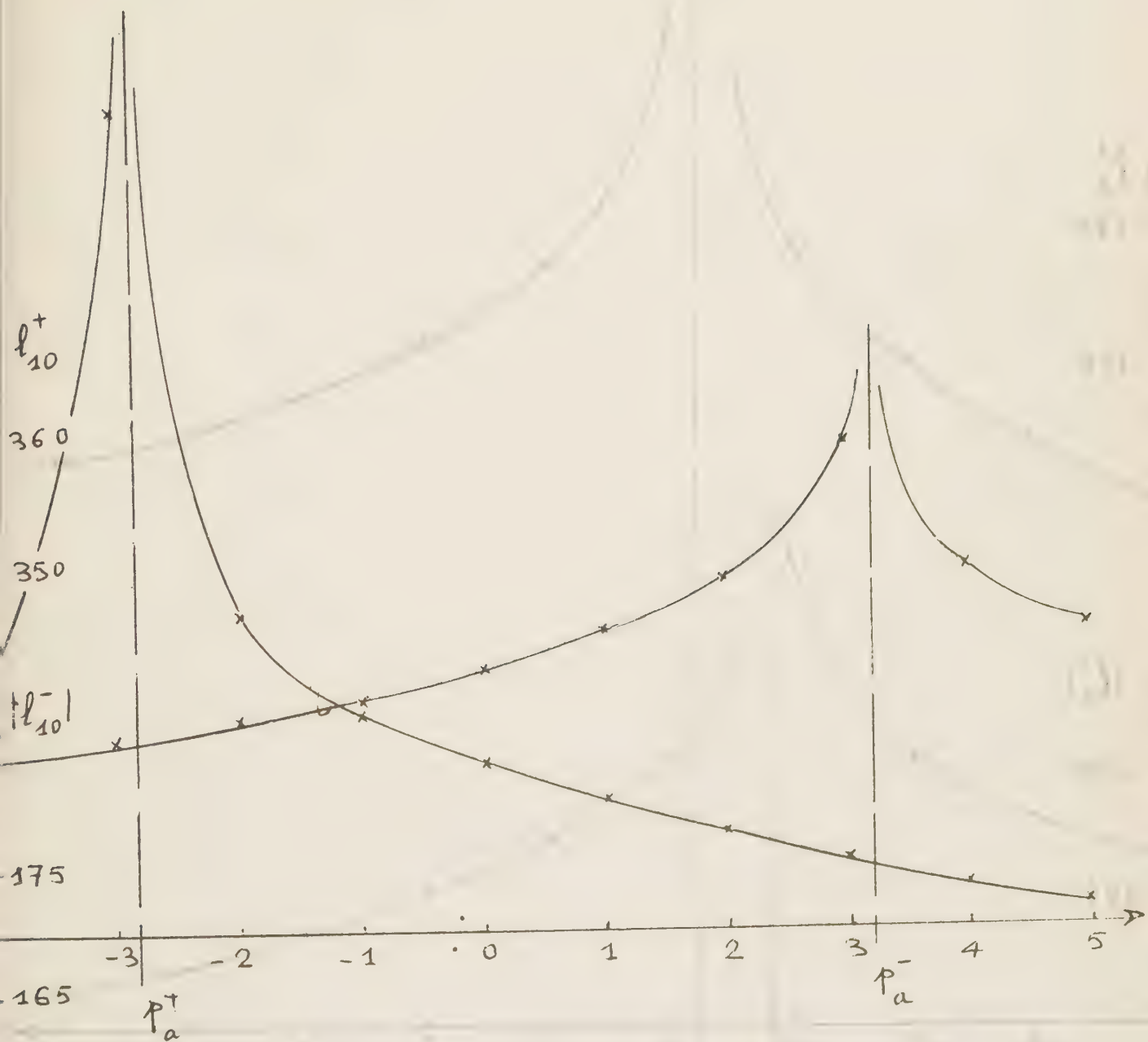


Fig.8

Variations des étendues numériques l_{10}^+ et $|l_{10}^-|$ de la fonction d'onde ψ_{10} (Etat X ~~2~~, molécule N_2^+ , potentiel U_A) en fonction de la pente initiale $\psi'_0 = (\psi_0)_M \times (1 + \frac{n}{20})$.

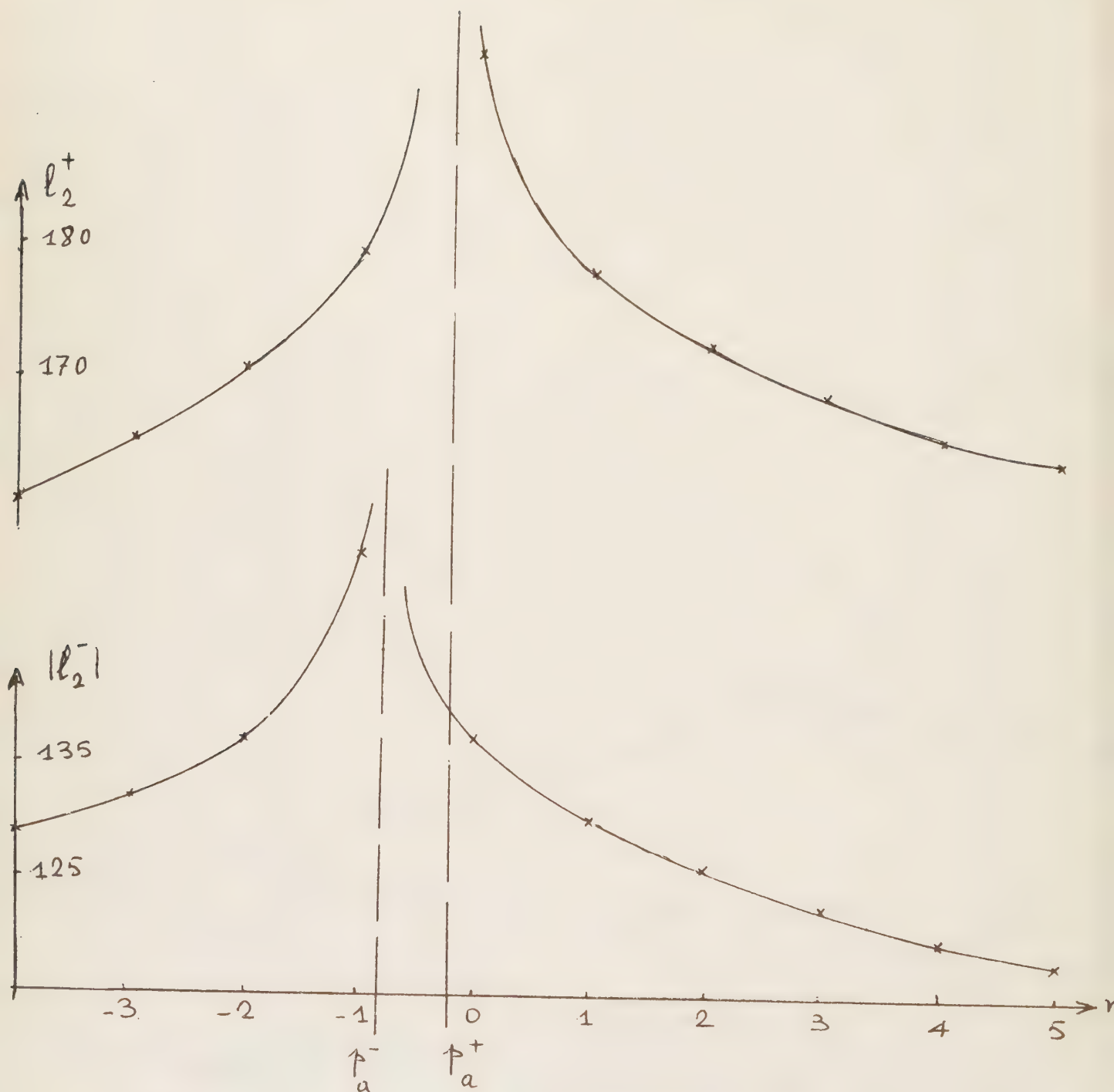


Fig.9

Variations des étendues numériques l^+ et $|l^-|$ de la fonction d'onde ψ_2 (Etat $X\Sigma$, molécule N_2^+ , potentiel U_K) en fonction de la pente initiale $\psi'_0 = (\psi'_0)_M \times (1 + \frac{n}{20})$

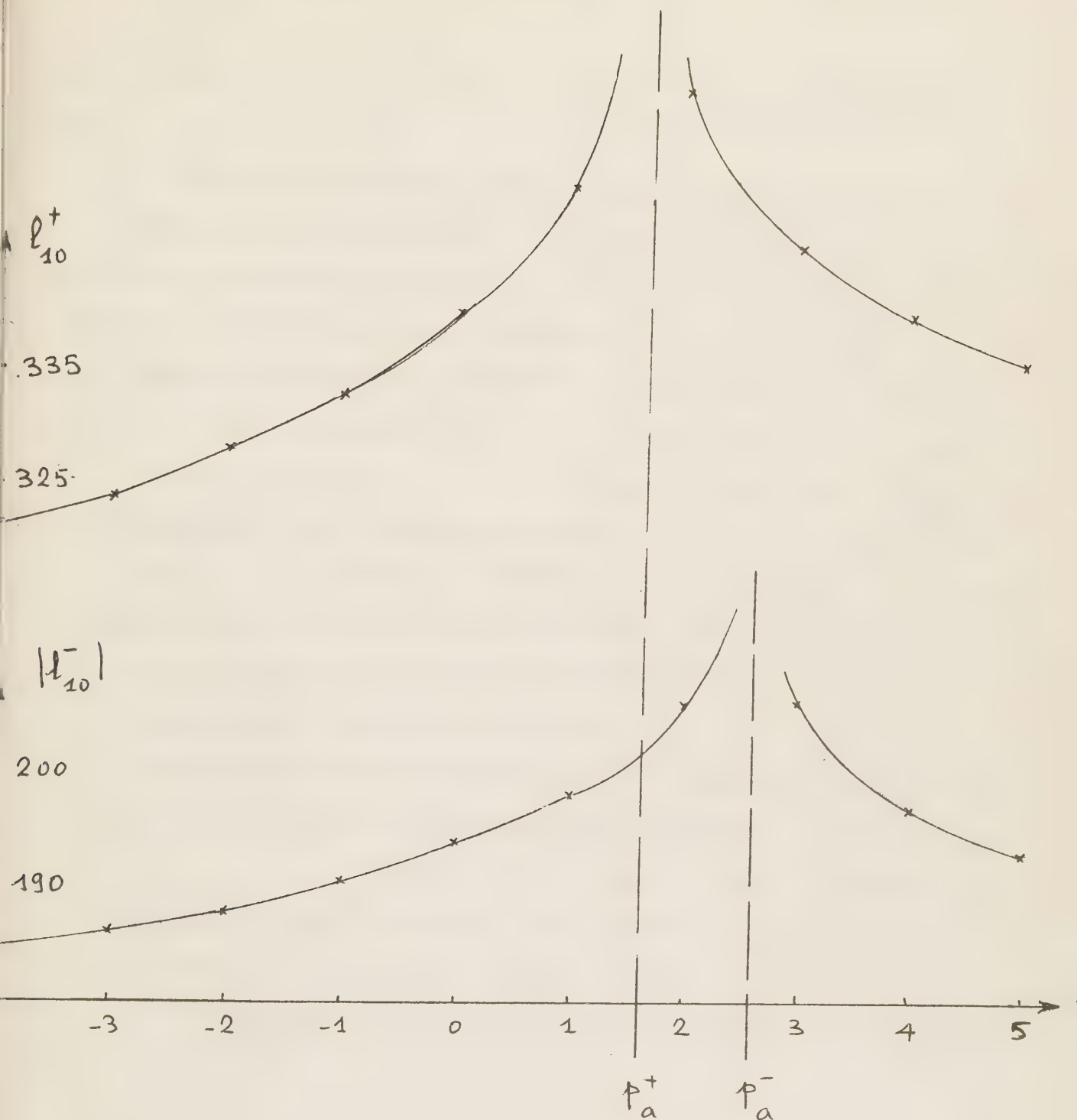


Fig.10

Variations des étendues numériques l^+ et $|l^-|$ de la fonction d'onde ψ_{10} (Etat $X\Sigma$, molécule N_2^+ , potentiel U_K) en fonction de la pente initiale $\psi'_0 = (\psi'_0)_M \times (1 + \frac{n}{20})$

7. Discussion

La comparaison des résultats présentés dans ces graphes d'une part et dans le tableau II (et le tableau III) d'autre part, nous permet de faire les remarques suivantes:

- Pour chaque niveau de vibration considéré (et pour chaque potentiel), l'écart entre les abscisses des asymptotes des graphes $l^+ = l^+ (\gamma'_0)$ et $l^- = l^- (\gamma'_0)$ est égal à celui $\frac{\gamma'^+ - \gamma'^-}{\Delta \gamma'_0}$ donné dans le tableau III. Il y a donc concordance entre les résultats donnés dans le tableau III et ceux donnés dans les figures 6 à 10.

- L'asymptote n'a pas toujours été atteinte dans les graphes (Fig.7 par exemple). L'organigramme que nous avons retenu a sur celui qui a donné les résultats présentés dans les graphes l'avantage d'atteindre l'asymptote (la plus grande étendue numérique) si loin que soit la pente initiale par rapport à celle d'une fonction de Morse.

- L'écart entre les abscisses des asymptotes des courbes $l^+_v = l^+_v (\gamma'_0)$ et $l^-_v = l^-_v (\gamma'_0)$, pour un même v , doit être théoriquement nul (ou égal à l'impression 1 sur $\frac{\gamma'^+ - \gamma'^-}{\Delta \gamma'_0}$).

Or l'observation des courbes (ou la lecture du tableau III) montre que le potentiel U_A représente le potentiel réel de l'état $X\Sigma$ moins bien que le potentiel U_K .

Signalons d'autre part qu'il est possible d'utiliser le même programme pour déterminer γ'_0 avec plus de précision. Il suffit en effet de prendre γ'_0 plus petit, ou de reprendre au voisinage de l'asymptote trouvée une exploration plus précise de l'abscisse de l'asymptote.

8. Conclusion

Nous avons proposé un programme qui permet, en faisant varier γ'_0 , de déterminer la pente initiale qui donne la meilleure convergence pour chacune des branches exponentielles de la fonction d'onde.

Ces pentes sont connues à $\pm 5 \times 10^{-2}$ approximativement. Nous avons indiqué un moyen pour améliorer cette précision.

CHAPITRE III

Validité numérique de la méthode d'intégration

1. Introduction
2. Calcul des niveaux d'énergie
 - 2.1. Principe du calcul
 - 2.2. Résultats pour deux potentiels donnés
 - 2.3. Etude de l'erreur commise
3. Etude de l'interpolation du potentiel
 - 3.1. Principe des interpolations adoptées
 - 3.2. Influence des interpolations du potentiel de Morse sur l'étendue numérique de la solution
 - 3.3. Influence des interpolations du potentiel U_K sur l'étendue numérique de la solution
4. Conclusion

1. Introduction :

Afin d'examiner la validité de la nouvelle méthode de résolution, nous recourons aux propriétés théoriques des fonctions d'onde de vibration Ψ_V , solutions de l'équation de Schrödinger, à savoir:

a)- $\Psi_V(r)$ converge quand $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow +\infty$

b)- Les fonctions d'onde sont orthogonales, c.à.d.

$\int_0^{+\infty} \Psi_{V'} \Psi_{V''} dr = 0$ quelque soit les niveaux de vibration v' et v'' tels que $v' \neq v''$.

D'autre part, le calcul des niveaux d'énergie E_V de l'équation: $H \Psi_V = E_V \Psi_V$ se fait à partir de Ψ_V par la relation: $E_V = \frac{\langle \Psi_V | H | \Psi_V \rangle}{\langle \Psi_V | \Psi_V \rangle}$. Et la comparaison de la valeur calculée de E_V et de sa valeur expérimentale est un test de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Nous allons examiner dans ce chapitre chacun de ces points à part. Or, pour la question de la convergence de la solution Ψ_V , la méthode s'en sert elle-même et impose la convergence.

Par contre l'orthogonalisation des solutions et la comparaison des valeurs expérimentales et calculées des niveaux d'énergie, permettent d'éprouver la méthode de résolution que nous avons proposés. Nous avons effectivement trouvé une valeur pratiquement nulle pour l'intégrale $\int_0^{+\infty} \psi_V' \psi_V'' dr$ pour tous les niveaux que nous avons traités.

Nous étudierons par ailleurs le problème de l'interpolation de la fonction potentielle et son importance par rapport aux solutions.

2. Calcul des niveaux d'énergie à partir des fonctions d'onde:

2.1. Nous reprenons l'équation radiale écrite sous la forme:

$$\psi_V'' + k [T_V - U(r)] \psi_V = 0$$

qui donne
$$T_V = \frac{\int_0^{+\infty} [U \psi_V^2 - \frac{1}{K} \psi_V \psi_V''] dr}{\int_0^{+\infty} \psi_V^2 dr}$$

Or, les méthodes généralement utilisées pour la résolution de cette équation consiste à donner à T_V une valeur arbitraire

à faire la résolution, à calculer T_v à partir de la solution, à utiliser cette valeur de T_v pour une nouvelle résolution et à répéter ce processus jusqu'à la stabilisation de la valeur calculée de T_v . La comparaison de cette valeur avec la valeur expérimentale permet enfin d'éprouver la méthode de résolution numérique.

Nous avons choisi d'utiliser comme valeur "arbitraire" de départ la valeur expérimentale T_v^e . Nous avons alors cherché la valeur calculée T_v^e sans recourir à l'itération que nous venons de signaler.

2.2. Nous donnons les résultats dans les tableaux suivants, où nous réservons la 1ère colonne pour le nombre quantique de vibration v . Nous donnons pour chaque v successivement la valeur expérimentale T_v^e puis la valeur calculée T_v^M à partir d'un potentiel de Morse et finalement T_v^k . La valeur calculée à partir du potentiel U_K déjà signalé.

Tableau IV

Termes spectraux calculés (en cm ⁻¹) avec deux
potentiels de l'état $X\Sigma$ de N_2^+

v	T_v^e	T_v^M	T_v^M
0	1099,97	1 100,03	1 100,04
1	3274,80	3 274,99	3 274,99
2	5417,00	5 417,46	5 417,42
3	7526,80	7 527,26	7 527,17
4	9602,80	9 604,16	9 604,00
5	11645,81	11 647,80	11 647,51
6	13655,01	13 657,75	13657 ,25
7	15630,71	15 634,28	15 633,76

Nous donnons dans le tableau suivant, et pour chaque valeur de v, l'écart entre valeur expérimentale et valeur calculée que nous désignons par $\Delta T = T^C - T^e$ ainsi que l'écart relatif $\frac{\Delta T}{T^e}$. Ces écarts sont donnés pour le potentiel de Morse (colonne 2 et colonne 3), puis pour le potentiel U_k (colonne 4 et colonne 5).

Tableau V

Ecart absolu (en cm^{-1}) et relatifs entre valeurs calculées et valeurs expérimentales pour deux potentiels de l'état $X\Sigma$ de N_2^+

v	ΔT^M	$ \frac{\Delta T^M}{T_e} $	ΔT^K	$ \frac{\Delta T^K}{T_e} $
0	-0,06	$0,5 \times 10^{-4}$	-0,07	$0,6 \times 10^{-4}$
1	-0,19	$0,6 \times 10^{-4}$	-0,19	$0,6 \times 10^{-4}$
2	-0,46	$0,9 \times 10^{-4}$	-0,42	$0,8 \times 10^{-4}$
3	-0,85	$1,1 \times 10^{-4}$	-0,78	$1,0 \times 10^{-4}$
4	-1,35	$1,4 \times 10^{-4}$	-1,20	$1,3 \times 10^{-4}$
5	-1,99	$1,7 \times 10^{-4}$	-1,70	$1,5 \times 10^{-4}$
6	-2,74	$2,0 \times 10^{-4}$	-2,24	$1,7 \times 10^{-4}$
7	-3,57	$2,3 \times 10^{-4}$	-3,05	$1,9 \times 10^{-4}$

2.3. Nous constatons alors que l'écart relatif croît d'un v à un v plus élevé. Ceci s'explique aisément par le fait que le nombre de pas à effectuer devient plus grand et par conséquent l'erreur commise en fait autant.

Malgré cela l'écart relatif reste de l'ordre de 10^{-4} ; sa valeur moyenne pour les 8 niveaux considérés reste égale à : $1,3 \times 10^{-4}$ pour le potentiel de Morse et de $1,1 \times 10^{-4}$ pour I_k .

Nous avons cherché à réduire le pas d'intégration utilisé, nous avons obtenu pour le niveau $v=0$ du potentiel de Morse, les résultats suivants:

Tableau VI

Calcul de l'écart ΔT (en cm^{-1}) entre valeur calculée et valeur expérimentale de T en fonction du pas d'intégration

Pas d'intégration (en Angström)	ΔT
0,001	-0,060
0,0005	-0,010

Ces résultats prouvent que la méthode de résolution numérique est bien précise. Nous avons jugé pourtant inutile

d'utiliser un pas inférieur à $10^{-3} \text{ \AA}$, puisque le temps-machine de la résolution est sensiblement multiplié par 2 quand le pas est réduit de moitié.

3. Etude de l'interpolation du potentiel

3.1. Le potentiel est donné à l'ordinateur par l'ensemble de ses points de retour de gauche G_v et de droite D_v (Fig. 1).

Mais l'intégration de l'équation de Schrödinger nécessite la connaissance de $U(r)$ pour plusieurs valeurs de r (en plus des abscisses des points G_v et D_v).

En dehors des méthodes d'interpolation bien connues, nous avons choisi d'utiliser une méthode qui ne met en jeu que deux points consécutifs seulement. Ce choix a sa seule justification dans la suite de nos travaux.

Dans le cadre de cette méthode, nous avons essayé notamment une interpolation polynomiale de degré 1, 2 et 3. Ces interpolations se présentent pour le segment $D_v D_{v+1}$ par exemple de la façon suivante :

a)- Polynôme du 1er degré : On pose $U(r)=ar+b$ sur l'intervalle considéré et on détermine a et b en imposant à la courbe de passer par les deux points D_v et D_{v+1} donnés.

b)- Polynôme du 2^d degré : On pose $U(r) = ar^2 + br + c$. La détermination des coefficients a, b et c se fait alors en imposant à la courbe les conditions suivantes :

- $U(r)$ passe par D_v

- $U(r)$ passe par D_{v+1}

- $U(r)$ doit avoir en D_v la pente qu'elle avait sur l'intervalle précédent D_{v-1}, D_v

c)- Polynôme du 3^e degré : On pose $U(r) = ar^3 + br^2 + cr + d$. La détermination des coefficients a, b, c et d se fait en imposant à la courbe les quatre conditions suivantes :

- $U(r)$ passe par D_v

- $U(r)$ passe par D_{v+1}

- $U(r)$ possède en D_v les dérivées 1^{ères} et 2^{èmes} qu'avait $U(r)$ sur l'intervalle précédent.

3.2. Nous avons cherché à étudier l'influence de l'interpolation sur l'étendue numérique 1 de ψ . Nous avons alors fait cette étude avec le potentiel de Morse en pratiquant l'interpolation uniquement sur le niveau 4, c'est-à-dire sur les segments

D_4, D_5 et G_4, G_5 .

Nous donnons dans le tableau suivant la valeur de 1_v^+ correspondant aux quatre potentiels U_o, U_1, U_2, U_3, U_o étant le potentiel de Morse, U_1 ne diffère de U_o que par le segment $D_4 D_5$ où la fonction de Morse a été remplacée par

Tableau VII

Calcul de 1_v^+ en Å pour un potentiel de l'état $X\Sigma$ de N_2^+ donné par des points de retour de Morse avec des interpolations différentes .

v	U_o	U_1	U_2	U_3
0	0,114	0,114	0,114	0,114
1	0,133	0,133	0,133	0,133
2	0,153	0,153	0,153	0,153
3	0,173	0,173	0,173	0,173
4	0,192	0,192	0,192	0,192
5	0,210	0,210	0,210	0,210
6	0,228	0,228	0,228	0,228
7	0,245	0,247	0,249	0,247

un polynôme de degré 1. En remplaçant ce polynôme par un polynôme de degré 2, on obtient U_2 . En remplaçant celui-ci par un polynôme de degré 3 on obtient alors U_3 . Les comparaisons sont faites pour $0 \leq v \leq 7$

Dans le tableau suivant nous donnons les valeurs de 1_v^- (étendue numérique de γ_v pour $r < r_e$ - pour les potentiels U_0, U_1, U_2 ,

Tableau VIII

Calcul de 1_v^- en Å pour un potentiel de l'état $X\Sigma$ de N_2^+ donné par des points de retour de Morse avec des interpolations différentes

v	U_0	U_1	U_2	U_3
0	0,102	0,102	0,102	0,102
1	0,113	0,113	0,113	0,113
2	0,123	0,124	0,124	0,124
3	0,133	0,134	0,134	0,134
4	0,141	0,143	0,143	0,143
5	0,149	0,152	0,152	0,152
6	0,156	0,160	0,159	0,160
7	0,162	0,165	0,165	0,165

U'_3 , U_0 étant le potentiel de Morse, les trois autres ne diffèrent de U_0 que pour le segment $G_4 G_5$ où nous avons utilisé successivement des interpolations polynomiales de degré 1, 2, 3. Les comparaisons des valeurs de 1_v sont faites pour $0 \leq v \leq 7$.

L'étude de ces tableaux nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- a)- L'erreur introduite sur 1^+ et 1^- reste insignifiante pour $v \leq 4$.
- b)- Cette erreur, quoique très faible, est plus nette pour la branche de gauche que pour la branche de droite. On peut expliquer ceci par la courbure de la courbe du potentiel qui est plus grande pour la branche de gauche.
- c)- Même pour la branche de gauche, le passage d'une interpolation polynomiale à une autre n'apporte sur 1 qu'un accroissement insignifiant.

Nous en déduisons qu'on peut généralement se contenter de l'interpolation linéaire.

3.3. Nous avons repris le travail décrit dans le paragraphe précédent avec l'autre potentiel U_k . Ce potentiel représente donc

davantage la plupart des cas usuels où le potentiel de Morse ne représente le potentiel réel qu'en première approximation.

Le premier tableau contenant les résultats est réservé à 1_v .

Les potentiels U_1, U_2, U_3 représentent le potentiel U_k et ne diffèrent que pour le segment $G_4 G_5$ où l'interpolation parabolique

est du 1er, 2e et 3e degré pour les trois potentiels respectivement.

Le deuxième tableau est réservé à 1_v^+ . Les potentiels U'_1, U'_2 ,

U'_3 ne diffèrent (de la même manière) que pour le segment $D_4 D_5$.

4. L'étude de ces tableaux nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- a)- L'erreur introduite par 1_v^+ et 1_v^- reste insignifiante pour $v \leq 4$
- b)- La conclusion (b) du paragraphe précédent reste valable dans ce cas aussi.
- c)- A partir de $v=5$, l'accroissement qu'introduit sur 1 le

Tableau IX

Calcul de $\frac{1}{V}$ (en $\text{\AA}^\circ$) pour le potentiel de l'état $\chi\Sigma$
 de N_2^+ donné par les points de retour du potentiel U_k
 avec des interpolations différentes

v	U_1	U_2	U_3
0	0,131	0,132	0,132
1	0,132	0,133	0,133
2	0,137	0,137	0,137
3	0,137	0,137	0,141
4	0,166	0,169	0,168
5	0,168	0,173	0,171
6	0,178	0,185	0,181
7	0,186	0,205	0,192

Tableau X

Calcul de 1_v^+ (en A°) pour le potentiel de l'état $X\Sigma$ de N_2^+
 donné par les points de retour du potentiel U_k
 avec des interpolations différentes

V	U'_1	U'_2	U'_3
0	0,148	0,147	0,147
1	0,168	0,168	0,168
2	0,196	0,196	0,196
3	0,214	0,214	0,214
4	0,233	0,232	0,232
5	0,273	0,275	0,279
6	0,280	0,281	0,287
7	0,271	0,271	0,271

changement du degré du polynôme d'interpolation est beaucoup plus important qu'avec le potentiel de Morse. Mais il ne dépasse pas 5 pour cent.

L'important ici c'est que le "maximum" de $1 \frac{+}{v}$ (ou de $1 \frac{}{v}$) est obtenu pour la même pente initiale de γ_v indépendamment du degré de l'interpolation polynomiale utilisée.

CHAPITRE IV

Calcul de la constante de rotation

1. Introduction
2. Calcul des constantes de rotation
 - 2.1. Principe du calcul
 - 2.2. Exemple des résultats
3. Etude de la variation de ψ'_o
 - 3.1. Influence de la variation de ψ'_o sur B_v
calculée pour le potentiel u_A ,
 - 3.2. Influence de la variation de ψ'_o sur B_v
calculée pour le potentiel u_k
 - 3.3. Comparaison entre les variations de B_v et B_v
avec celles de ψ'_o
4. Influence de l'interpolation du potentiel
5. Conclusion

1. Introduction :

Le calcul des constantes de vibration B_v pour chaque niveau v d'un état électronique donné, joue un rôle important dans l'étude de cet état.

Car on dispose généralement des valeurs expérimentales de ces constantes ; et la confrontation de la valeur expérimentale et de la valeur calculée de B_v , permet de contrôler la qualité du potentiel qui caractérise cet état.

Or le calcul de B_v se fait à partir de la relation :

$$B_v = Cte \times \left(\overline{\frac{1}{r^2}} \right); \text{ où } \left(\overline{\frac{1}{r^2}} \right) \text{ représente la valeur moyenne de } \frac{1}{r^2}$$

pour le niveau v considéré.

Nous avons d'autre part :

$$\left(\overline{\frac{1}{r^2}} \right) = \int_0^{+\infty} \frac{1}{r^2} \psi_v^2 dr, \text{ où } \psi_v \text{ est la fonction d'onde normalisée}$$

du niveau v .

Donc, tout écart entre valeur calculée B_v^c et valeur expérimentale B_v^e doit avoir pour cause la détermination de ψ_v elle-même.

Mais dans le chapitre précédent nous avons bien vu que la

méthode numérique utilisée pour intégrer l'équation de Schrödinger donne la bonne solution χ_v ; c'est-à-dire la solution qui obéit aux conditions aux limites, qui satisfait la condition d'orthogonalisation et qui redonne un niveau d'énergie en bon accord avec la valeur expérimentale.

On a vu que la bonne détermination de χ_v est directement liée à celle de χ'_0 . Or nous allons étudier dans ce chapitre l'influence de l'incertitude commise sur χ'_0 , sur la valeur calculée de B_v .

2. Calcul des constantes de rotation :

2.1. Nous considérons la fonction d'onde χ_v calculée numériquement pour un niveau v donné. La constante de rotation B_v calculée à partir de cette fonction d'onde non normalisée, est donnée par la relation

$$B_v = C_v^{te} \times \frac{\int_0^{+\infty} \frac{\chi_v^2}{r} dr}{\int_0^{+\infty} \chi_v^2 dr}$$

Les intégrales qui figurent dans cette relation ont été calculées numériquement par la méthode de trapèze avec un pas $h = 10^{-3} \text{ \AA}$, au même temps que γ_v . La valeur de B_v a été ainsi calculée pour chaque niveau de vibration considéré.

2. Nous donnons, dans le tableau suivant, les résultats pour certains niveaux du potentiel de Morse : $U = D(1 - e^{-ax})^2$ avec $D = 71\,458 \text{ cm}^{-1}$ et $a = 2.5886 \text{ \AA}^{-1}$. Nous donnons pour chaque niveau de vibration v successivement la valeur expérimentale B_v et la valeur calculée B^c en cm^{-1} . Nous donnons dans la dernière colonne enfin l'écart $\Delta B = B_v - B^c$ entre ces deux valeurs.

Nous constatons alors que l'écart ΔB croît d'un v à un v suivant ; et que les écarts relatifs $\frac{|\Delta B|}{B}$ sont relativement importants. Ils sont de l'ordre du millième et atteignent parfois le centième. Les écarts relatifs $\frac{|\Delta T|}{T}$ restaient de l'ordre de 10^{-4} . Nous chercherons dans les chapitres suivants à réduire ΔB .

Tableau XI

Valeur expérimentale et calculée de la constante de rotation pour certains niveaux de vibration du potentiel de Morse

v	^e B (cm-1)	^c B (cm-1)	^e ^c $\Delta B = B - B$ (cm-1)
0	1.9220	1.9244	-2,3x10 ⁻³
1	1.9020	1.9081	-6,1x10 ⁻³
2	1.8790	1.8922	-13,2x10 ⁻³
3	1.8610	1.8773	-16,3x10 ⁻³
4	1.8410	1.8623	-21,3x10 ⁻³
5	1.8260	1.8477	-21,7x10 ⁻³
6	1.8080	1.8331	-25,1x10 ⁻³
7	1.7810	1.8184	-37,4x10 ⁻³
8	1.7660	1.8039	-37,8x10 ⁻³
9	1.7400	1.7892	-49,1x10 ⁻³
10	1.7240	1.7742	-50,2x10 ⁻³
11	1.7030	1.7564	-53,4x10 ⁻³

Nous avons cherché à étudier l'influence du pas d'intégration utilisé. Nous avons obtenu pour le niveau $v = 0$ les résultats suivants :

Tableau XII

Variation de ΔB avec le pas d'intégration pour le niveau $v = 0$ du potentiel de Morse

Pas d'intégration (en Angström)	ΔB (en cm^{-1})
0,001	$-2,39 \times 10^{-3}$
0,0005	$-2,40 \times 10^{-3}$
0,0002	$-2,42 \times 10^{-3}$

Ces résultats prouvent que la méthode de résolution numérique n'est pas à l'origine des écarts ΔB .

3. Etude de la variation de ψ'_0 :

L'incertitude commise dans la détermination de ψ'_0 entraîne une incertitude sur la détermination de ψ_v , puis une autre sur B_v^c . Afin de déceler l'influence de la première sur la dernière, nous avons étudié les variations de B_v^c avec celles de ψ'_0 , puis comparé entre les variations de $B_v^c = f(\psi'_0)$ et celles de $l_v^+ = f(\psi'_0)$ et $l_v^- = f(\psi'_0)$ déjà étudiées.

3.1. Nous avons repris l'intégration de l'équation de Schrödinger avec les pentes suivantes : $\psi'_0 = (\psi'_0)_M + n \times \Delta \psi'_0$, où $\Delta \psi'_0 = (\frac{\psi'_0}{20})_M$ et n prenant dix valeurs entières allant de -4 à +5.

Le calcul a été fait pour certains niveaux du potentiel U_A .

Nous donnons dans le tableau suivant $\Delta B \times 10^3$ pour chaque valeur de n et pour $v=2,4,6,8,10$

Nous déduisons de ce tableau que :

- B_v^c est une fonction strictement monotone de ψ'_0 .
- B_v^c s'écarte peu d'une fonction linéaire (fig. 11)

Tableau XIII

Valeurs de B (en millièmes d' $\overset{0}{A}$) pour certains
niveaux de vibration du potentiel U et pour
certaines valeurs entières de $n = (\overset{A}{\gamma}'_0 - (\overset{A}{\gamma}'_0)M) / \overset{A}{\gamma}'_0$

$\begin{array}{c} n \\ \backslash \\ V \end{array}$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											</
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

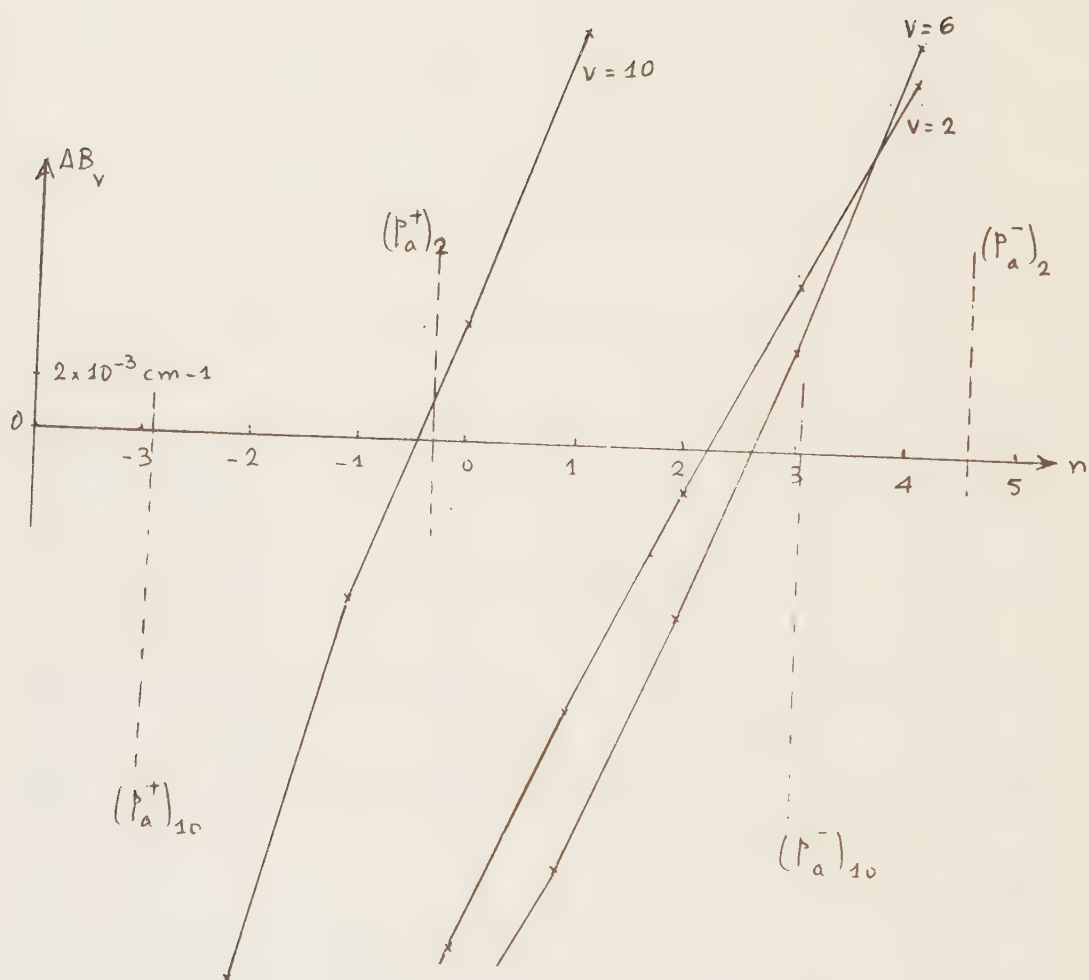


Fig.11

Variation de $\Delta B_v = B_v^e - B_v^c$ pour certains niveaux de vibration
 (Etat $X\Sigma$, molécule N_2^+ , potentiel U_A) en fonction de la
 pente initiale $\psi'_0 = (\psi'_0)M \times (1 + \frac{n}{20})$

$-B_{\nu}^C$ varie rapidement avec γ'_0 . Une incertitude sur γ'_0 égale à $\frac{1}{200}$ entraîne sur B_{ν}^C une incertitude atteignant souvent 10^{-2} cm⁻¹.

2. Nous reprenons avec le potentiel U_K le travail fait dans le paragraphe précédent avec le potentiel U_A . Nous donnons dans le tableau XIV l'écart $\Delta B \times 10^3$ pour les mêmes niveaux et pour les mêmes pentes que ceux pris pour le tableau XIII.

Nous déduisons de ces résultats que :

- B_{ν}^C est, ici aussi, une fonction strictement monotone de γ'_0 .
- B_{ν}^C s'écarte peu, ici aussi, d'une fonction linéaire (fig. 12)
- L'ordre de grandeur de l'incertitude de B_{ν}^C engendrée par l'incertitude de γ'_0 reste sensiblement le même pour ce potentiel que pour le potentiel U_A .

Tableau XIV

Valeurs de AB (en millièmes d'A°) pour certains
niveaux de vibration du potentiel U et pour cer-
taines valeurs entières de $n = \frac{\gamma'_0 - (\gamma'_0)_K}{\Delta \gamma'_0} M$

n \ v	v										
	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	
2	-34,1	-26,2	-17,9	-8,9	0,98	9,5	17,0	23,7	29,3	35,0	
4	-45,1	-35,3	-26,2	-16,7	-6,7	4,5	12,9	19,9	25,6	31,0	
6	38,5	29,8	20,8	11,8	2,3	-5,9	-12,4	-18,6	-23,4	-28,0	
8	-3,9	-9,8	-16,8	-22,2	-27,9	-32,9	-38,4	-42,9	-47,7	-52,2	
10	-77,6	-67,8	-56,2	-45,9	-34,6	-22,4	-8,4	5,0	15,7	24,8	

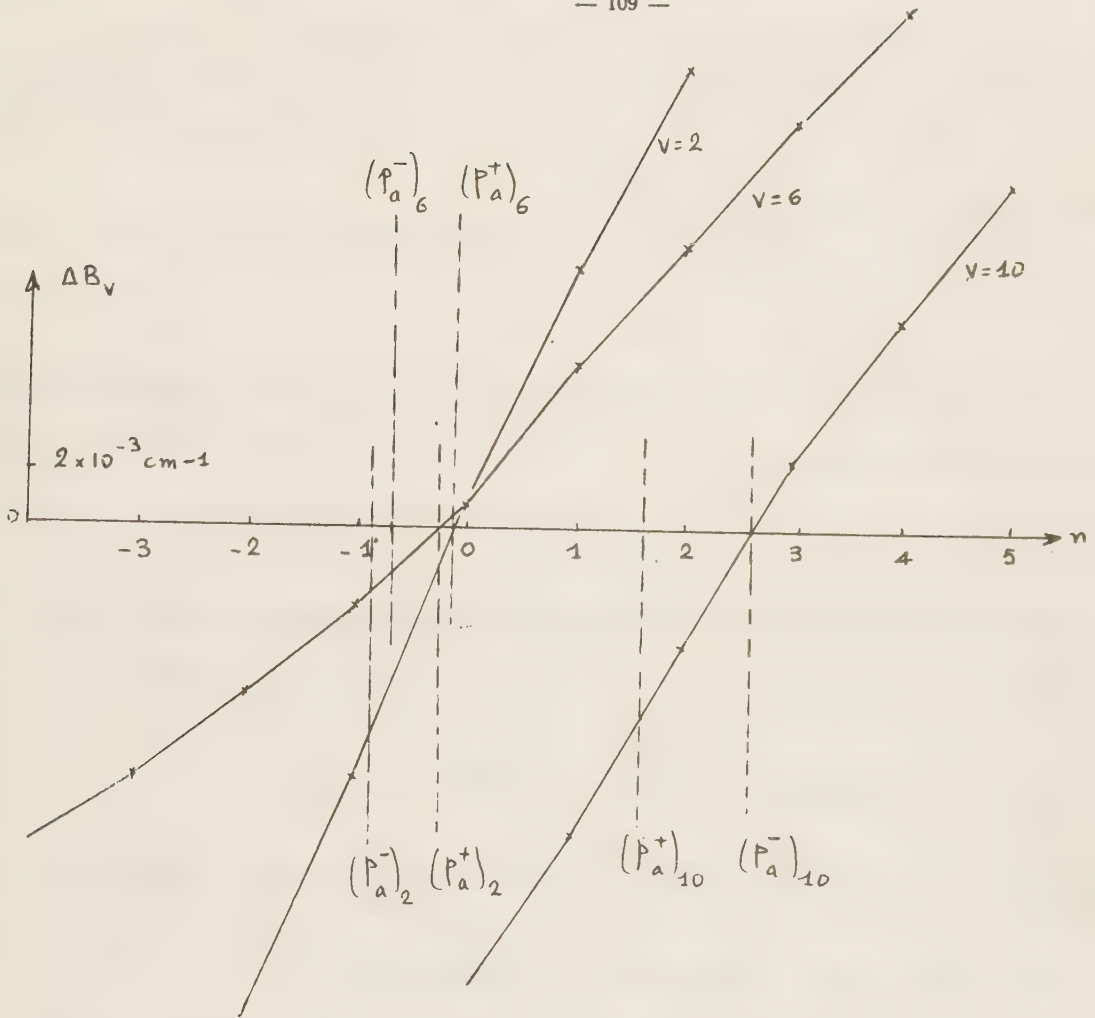


Fig.12

Variation de $\Delta B_v = B_v^e - B_v^c$ pour certains niveaux de vibration
 (Etat $X\Sigma$, molécule N_2^+ , potentiel U_K) en fonction de la
 pente initiale $\psi'_0 = (\psi_0)_M \times (1 + \frac{p}{20})$

3.3. De tout ce qui précède nous pouvons tirer que :

Pour un potentiel donné, et pour un niveau de vibration v donné, la "convergence numérique" de γ_v ainsi que la valeur calculée de B_v , sont fonctions de la pente initiale γ'_0 ; et que la bonne solution γ_v sera obtenue à partir d'une pente γ'_0 qui donne :

- la plus grande "étendue numérique" l_v
- le plus petit écart absolu $|\Delta B_v|$.

Or, rappelons que la "bonne pente" doit donner théoriquement une valeur infinie pour l_v . Or si nous désignons cette "bonne pente" par P_a , la droite $\gamma' = P_a$ est asymptote de la courbe $l_v = l_v(\gamma'_0)$.

Cette même droite doit aussi être une asymptote pour la courbe $l_v^+ = l_v^+(\gamma'_0)$ (convergence de γ_v à droite) et à la courbe $l_v^- = l_v^-(\gamma'_0)$ (convergence de γ_v à gauche).

Quant à la courbe $B_v = f(\gamma'_0)$, elle doit couper la droite $B_v = B_v^e$ en un point ayant pour abscisse p_a précisément.

L'ensemble de ces courbes doit théoriquement se présenter comme dans la figure (13).

Or nous avons marqué sur les fig. 11 et 12 la position de l'asymptote p_a^+ correspondant à la courbe $l = f(\gamma_0^+)$ et celle p_a^- correspondant à la courbe $l = f(\gamma_0^-)$. Les positions de ces asymptotes ont été déduites des fig. 6 à 10.

L'étude des courbes $B = f(\gamma_0)$ correspondantes au potentiel U_A (fig. 11) nous permet de formuler les remarques suivantes :

- L'abscisse $\gamma_0 = p_0$ pour laquelle $\Delta B = 0$ diffère généralement de p_a^+ et p_a^- .
- Pour tous les niveaux considérés, nous avons bien $p_a^+ < p_0 < p_a^-$ ou $p_a^- < p_0 < p_a^+$.

Par contre l'étude des courbes correspondantes au potentiel U_k (fig. 12) nous permet de formuler les remarques suivantes :

- Pour tous les niveaux considérés, sauf pour $v = 8$, les pentes p_a^+ , p_a^- et p_0 sont égales (à $\Delta \gamma_0 = \frac{(\gamma_0')}{20} M$ près).
- Pour le niveau $v=8$, l'allure de la courbe $l_v^+ = l_v^+(\gamma_0^+)$ nous montre bien qu'on a ici aussi : $p_a^+ < p_0 < p_a^-$.

L'ensemble de ces remarques nous permet de conclure que les caractéristiques de vibrations du potentiel U_A obéissent moins bien que celles du potentiel U_k aux prévisions théoriques.

4. Influence de l'interpolation du potentiel :

Nous avons cherché à évaluer l'importance de l'interpolation du potentiel sur la valeur $B_{\frac{c}{v}}$

Nous avons alors considéré le potentiel U_k (à titre d'exemple) où nous avons pratiqué un changement d'interpolation sur le segment $D_4 D_5$. Nous désignons alors U_k par :

- U_0 , quand l'interpolation est polynomiale d'ordre 1
- U_1 , " " " " " 2
- U_2 , " " " " " 3

Nous avons alors calculé B_v pour chacun de ces potentiels et pour un certain nombre de niveaux v inférieurs et supérieurs à 4. La comparaison des résultats nous permet de faire les remarques suivantes :

- Pour $v < 4$, la valeur calculée de B_v reste indépendante du degré de l'interpolation polynomiale sur le segment $D_4 D_5$.
- Pour $v > 4$, le changement du degré de l'interpolation entraîne un accroissement de $B_{\frac{c}{v}}$ de l'ordre de 10^{-4-1} cm.

Or la comparaison de cet accroissement avec celui causé par l'incertitude commise sur γ_o ($\Delta \gamma_o = (\frac{\gamma_o}{20})^M$), montre en étudiant le tableau XIV que ce dernier reste cent fois plus grand que le premier.

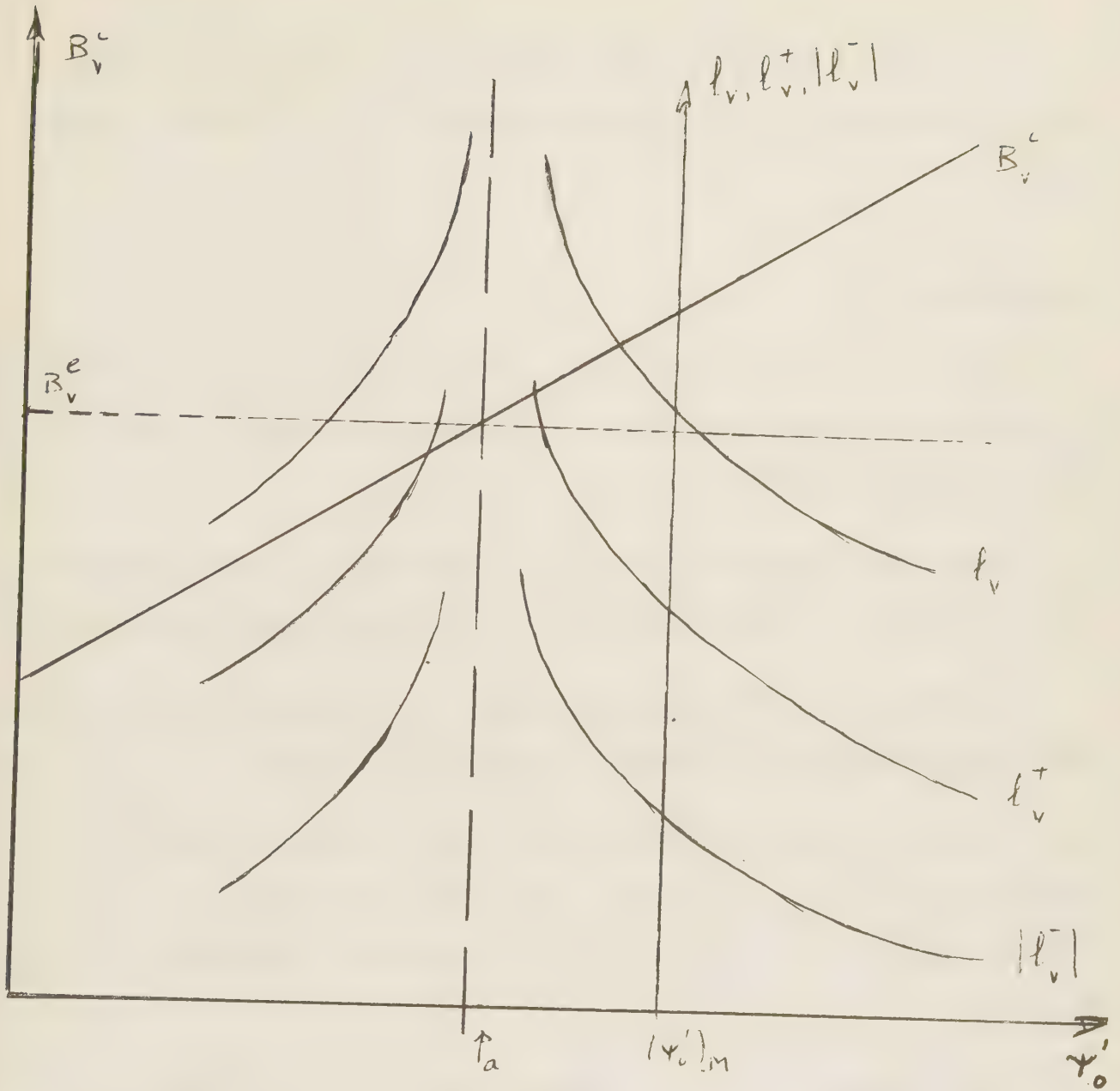


Fig.13

Variations théoriques de l_V^+ , l_V^- , l_V et B_V^c en fonction de ψ_0' .

Nous déduisons donc que le changement du degré de l'interpolation polynomiale n'affecte pratiquement pas la valeur calculée de B_v .

5. Conclusion :

Nous avons calculé dans ce chapitre les constantes de rotation B_v à partir des fonctions d'onde γ_v calculées d'après la méthode présentée dans le chapitre I.

Nous avons notamment cherché à trouver l'origine de l'écart constaté entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de B_v .

A cette fin, nous avons entrepris les calculs pour des niveaux de vibrations divers, et pour des potentiels divers.

Nous avons alors constaté que l'incertitude commise dans la détermination de γ_v entraîne une incertitude importante sur la valeur calculée de B_v . Cette incertitude peut atteindre plusieurs millièmes de cm^{-1} .

Cette conclusion nous a amené à étudier la variation de la valeur calculée de B_v avec la pente initiale. Cette étude nous a permis de conclure que :

- B_v est une fonction sensiblement linéaire de γ_0 .
- La pente γ_0 donnant la meilleure convergence de γ_v ne donne pas toujours l'écart $\Delta B_v = B_v^e - B_v^c$ le plus faible (en valeur absolue).

Pour interpréter cette constatation on se trouve en présence des alternatives suivantes :

- Si le potentiel utilisé était considéré comme correct, la détermination numérique de γ_v serait la cause de la discordance.
- Si la détermination numérique de γ_v est considérée comme correcte, c'est le potentiel donné qui est en cause.

Mais comme la méthode numérique de calcul de γ_v a bien été éprouvée, c'est donc le potentiel qui doit être mis en cause chaque fois que $|\Delta B_v|$ n'est pas suffisamment faible.

CHAPITRE V

Investigations sur l'erreur du potentiel

1. Introduction
2. Influence de l'erreur du potentiel sur la convergence des fonctions d'onde
 - 2.1. Erreur sur un point de retour de U_A .
 - 2.2. Erreur sur un point de retour de U_k .
 - 2.3. Conclusion
3. Influence de l'erreur du potentiel sur les valeurs calculées des niveaux d'énergie
 - 3.1. Erreur sur un point de retour de U_A .
 - 3.2. Erreur sur un point de retour de U_k .
 - 3.3. Conclusion
4. Influence de l'erreur du potentiel sur les valeurs calculées des constantes de rotation
 - 4.1. Erreur sur un point de retour de U_A .
 - 4.2. Erreur sur un point de retour de U_k .
 - 4.3. Conclusion
5. Conclusion

1. Introduction :

La détermination du potentiel électronique d'une molécule diatomique comporte toujours une certaine erreur dont la nature et l'importance dépendent essentiellement de la méthode utilisée pour cette détermination.

Dans tous les cas, il est possible de déceler cette erreur en cherchant à calculer les caractéristiques de vibration de l'état électronique considéré et en confrontant ces valeurs calculées à leurs valeurs expérimentales, ou théoriques, selon le cas.

Tout écart constaté pour l'une de ces caractéristiques doit nécessairement provenir, soit du calcul de la caractéristique elle-même, soit de l'erreur du potentiel.

Or les caractéristiques de vibration qu'on peut utiliser ici sont les suivantes :

- la fonction d'onde de vibration γ_v calculée à partir du potentiel électronique. Cette fonction doit converger à l'infini.
- les termes spectraux et les constantes de rotation B_v , calculés à partir de γ_v , doivent redonner leurs valeurs expérimentales.

Or nous avons déjà proposé des méthodes de calcul de γ_v ,
 T_v et B_v et nous avons étudié la nature et l'importance de l'erreur
commise dans ce calcul. Nous nous proposons, ici, d'étudier l'erreur
commise sur le potentiel et son influence sur les valeurs calculées
des caractéristiques de vibration.

Pour la clarté de cette étude, nous considérons le potentiel
comme étant défini par l'ensemble de ses points de retour droits
(D_v) et gauches (G_v). Le point D_v et le point G_v ont pour ordonnées
commune le terme spectral T_v connu expérimentalement. Donc, l'erreur
ne peut être commise que dans la détermination de l'abscisse x_v^+ de
 D_v ou celle x_v^- de G_v .

Nous allons donc étudier dans ce chapitre l'influence de l'in-
certitude commise sur l'abscisse x d'un point de retour du potentiel
sur :

- la convergence de γ_v .
- la valeur calculée de T_v .
- la valeur calculée de B_v .

2. Influence de l'erreur du potentiel sur la convergence des fonctions d'onde :

Nous avons vu que la convergence numérique de γ_v peut être "mesurée" par l'étendue numérique l_v^+ de γ_v^+ , ou par l'étendue l_v^- (à droite du point d'équilibre) et l'étendue l_v^- (à gauche du point d'équilibre).

D'autre part l'erreur du potentiel peut être simplement représentée par l'incertitude Δx_v^+ commise sur l'abscisse x_v^+ d'un point de retour droit D, ou par l'incertitude Δx_v^- commise sur l'abscisse x_v^- d'un point de retour gauche G.

Or l'étude de l'influence de Δx_v sur la convergence de γ_v , peut être simplement ramenée à l'étude de la fonction $l_v^+ = f(\Delta x_v^+)$ quand il s'agit de l'erreur sur un point D et à l'étude de la fonction $l_v^- = f(\Delta x_v^-)$ quand il s'agit de l'erreur sur un point de retour gauche.

2.1. Nous considérons, à titre d'exemple, le potentiel U et nous donnons à l'abscisse de D un accroissement Δx_v^+ variable entre $+6 \times 10^{-3}$ et -6×10^{-3} d'Angström.

Nous reprenons ensuite le calcul des fonctions d'onde γ_v pour les onze premiers niveaux déjà considérés, en cherchant à suivre les variations de l_v avec x_5 pour tous les niveaux considérés.

Nous donnons dans le tableau suivant la valeur de l_v pour certains niveaux de vibration et pour certaines valeurs de Δx_5 , donnés en millièmes d'Angström.

On remarque que la valeur l_v reste pratiquement indépendante de x_5 tant qu'on a : $v < 4$.

Par contre pour $v > 4$, on voit que le l_v causé par un $\Delta x_5 = -3,0$ prend successivement les valeurs suivantes :

-4×10^{-3}	A	pour $v = 4$
-4×10^{-3}	A	pour $v = 5$
-17×10^{-3}	A	pour $v = 6$
$+23 \times 10^{-3}$	A	pour $v = 8$

Or en observant la nature du comportement de γ_v à droite de r_e (un zéro supplémentaire de γ_v ou un extrêmemum), nous avons remarqué que ces variations de x_5 n'ont pas affecté la "nature" du comportement de la partie exponentielle de $v = 4$; et qu'un petit accrois-

Tableau XV
 Variations de l_v^+ (en millièmes d'Angström) avec Δx_5^+
 (en millièmes d'Angström) pour certains niveaux de
 vibration du potentiel U_A

$\begin{matrix} + \\ \Delta x_5 \\ v \end{matrix}$	-6	-3	-1	0	1	3	6
2	191	191	191	191	191	191	191
4	229	243	244	237	233	229	225
5	238	252	256	247	242	236	231
6	248	256	267	286	269	255	246
8	305	310	316	322	345	313	301
10	334	338	343	346	350	373	341

sement de γ_0 pour le calcul de γ_4 aurait pu provoquer un $\frac{1}{4}$ beaucoup plus grand que les quelques millièmes d'Angström qu'a gagné $\frac{1}{4}$ (ou perdu) par les variations de x_5 .

Nous déduisons enfin que la convergence à droite de γ_v est affectée par les variations de x_5 seulement pour $v \geq 5$.

2.2. Nous avons cru devoir mesurer l'étendue d'application de cette conclusion. Nous avons alors repris le même calcul avec le potentiel U_k . Nous donnons dans le tableau XVI les valeurs de $\frac{1}{v}$ (en 10^{-3} A) pour ce potentiel quand x_5 prend les mêmes accroissements que ceux du tableau XV.

2.3. Beaucoup d'autres essais analogues ont montré la validité de la conclusion déjà citée et que nous généralisons ici dans les termes suivants :

Une translation d'un point de retour du niveau v' (parallèlement à l'axe des abscisses) affecte la convergence de la fonction d'onde γ_v quand on a : $v \geq v'$. Elle reste pratiquement sans influence sur la convergence de γ_v quand $v < v'$.

Tableau XVI

Variations de l_v^+ (en millièmes d'Angström) avec Δx_5^+
(en millièmes d'Angström) pour certains niveaux de

vibration du potentiel U_k .

Δx_5^+ v							
	-6	-3	-1	0	1	3	6
2	197	197	197	197	197	197	197
4	230	237	238	233	230	226	222
5	234	244	256	274	252	241	234
6	251	259	271	311	269	256	247
8	303	311	341	325	320	307	301
10	340	346	358	369	405	349	338

3. Influence de l'erreur du potentiel sur la valeur calculée des niveaux d'énergie :

Ce paragraphe est réservé à l'étude des variations de la valeur calculée du terme spectral T_v^c quand l'abscisse du point de retour D_5 varie :

Nous présentons les résultats pour l'écart $\Delta T_v = T_v^c - T_v^e$ entre la valeur calculée T_v^c et la valeur expérimentale T_v^e du terme spectral T_v .

L'étude est donc ramenée à celle des fonctions $\Delta T_v = f(\Delta x_5^+)$ pour tous les niveaux de vibration et pour divers potentiels d'essai.

3.1. Nous donnons dans le tableau XVII, les valeurs de ΔT_v en cm^{-1} pour certains niveaux de vibration du potentiel U_A .

Ces valeurs sont aussi données pour certaines valeurs de Δx_5^+ (en millièmes d'Angström)

Tableau XVII

Variations de ΔT (en cm^{-1}) avec Δx_5^+ (en millièmes d'Angström)
pour certains niveaux de vibration du potentiel U_A .

Δx_5^+ v	-6	-3	-1	0	1	3	6
2	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
4	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,15
5	1,65	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68
6	2,13	2,19	2,24	2,28	2,29	2,33	2,35
8	3,56	3,60	3,63	3,65	3,66	3,71	3,77
10	4,78	4,90	4,97	5,01	5,05	5,14	5,21

L'étude de ce tableau nous montre que :

- ΔT_v reste indépendant des variations de x_5^+ pour $v < 5$.
- ΔT_v est affecté par les variations de x_5^+ pour $v \geq 5$.
- les fonctions $\Delta T_v = f(x_5^+)$ sans être linéaires sont des fonctions strictement croissantes.

En comparant les colonnes 5 et 6 du tableau XVII, on obtient une différence $\Delta^2 T = \Delta T(1) - \Delta T(0)$ qui prend pour des niveaux considérés les valeurs suivantes :

0,00 cm	⁻¹	pour v=5
0,01 cm	⁻¹	"c v=6
0,01 cm	⁻¹	" v=8
0,04 cm	⁻¹	" v=10

Relativement aux $\Delta T_v(0)$ donnés dans la colonne 5 ($x_5^+ = 0$) du tableau XVII, le rapport $\frac{\Delta^2 T}{\Delta T}$ prend respectivement les valeurs suivantes : $\frac{0}{168}$, $\frac{1}{228}$, $\frac{1}{365}$, $\frac{4}{501}$. Nous en déduisons que la translation de D ₅ reste sans effet notable sur les valeurs calculées des termes spectraux T _v .

3.2. Nous avons repris ces mêmes calculs avec le potentiel U_1 .

Les résultats sont présentés dans le tableau XVIII.

Les conclusions qu'on peut tirer de ce tableau sont identiques à celles tirées du tableau précédent, à savoir :

- la valeur calculée de T_v est indépendante des variations de

x_5^+ tant que $v < 5$.

- la valeur calculée de T_v est affectée par les variations de

x_5^+ quand on a : $v \geq 5$

L'accroissement de ΔT_v causé par une translation de D_5 de $\Delta x_5^+ = +10^{-3} \text{ A}$ est égal à : 0,01 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,01 cm⁻¹

pour les niveaux 5,6,8,10 respectivement. En valeurs relatives

l'accroissement de ΔT_v causé par un $\Delta x_5^+ = 10^{-3} \text{ A}$ ne dépasse guère le centième.

3.3. Nous généralisons ces conclusions de la façon suivante :

Une translation d'un point de retour du niveau v' (parallèlement à l'axe des abscisses) affecte la valeur calculée du terme spectral quand on a $v \geq v'$. Elle reste sans influence sur le terme spectral quand $v < v'$.

Tableau XVIII

Variations de ΔT (en cm^{-1}) avec Δx_5^+ (en millièmes d'Angström)
pour certains niveaux de vibration du potentiel U_k .

Δx_5^+ v	-6	-3	-1	0	1	3	6
2	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
4	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
5	1,67	1,69	1,71	1,71	1,72	1,72	1,72
6	2,10	1,28	2,21	2,25	2,26	2,31	2,36
8	3,85	3,87	3,88	3,89	3,91	3,93	3,98
10	4,88	4,96	5,02	5,07	5,08	5,19	5,28

Même pour $v > v'$ l'influence d'une translation de quelques millièmes d'Angström sur l'écart ΔT entre valeur calculée et valeur expérimentale de T_v , reste négligeable devant l'erreur commise dans le calcul de T_v .

4. Influence de l'erreur du potentiel sur la valeur calculée de la constante de rotation :

Nous étudions dans ce paragraphe les variations de la valeur calculée B_v^c de la constante de rotation quand l'abscisse du point de retour D_v varie.

Nous nous contentons de considérer la fonction $\Delta B_v = f(\Delta x_5^+)$,

où $\Delta B_v = B_v^c - B_v^e$; et d'étudier les variations de cette fonction pour deux potentiels d'essai U_A et U_k .

4.1. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs de ΔB_v en millièmes de cm^{-1} pour certains niveaux de vibration et pour certaines valeurs de Δx_5^+ (en millièmes d'Angström) du potentiel $U_{A'}$.

L'étude de ce tableau nous montre que :

la valeur calculée de B_v ne varie pas avec Δx_5^+ pour $v < 4$

Tableau XIX.

Variations de ΔB (en 10^{-3} cm^{-1}) avec Δx_5^+ (en millièmes d'Angström)

pour certains niveaux de vibration du potentiel U_A .

Δx_5^+ v	-6	-3	-1	0	1	3	6
2	18,48	18,48	18,48	18,48	18,48	18,48	18,48
4	17,79	18,74	19,59	19,87	20,09	20,43	20,78
5	7,06	11,52	15,41	16,73	17,79	19,43	21,17
6	-18,29	-7,10	1,21	6,04	10,94	17,48	24,34
8	9,08	13,80	18,05	20,55	23,41	29,41	38,65
10	-0,97	+9,34	+16,25	+19,93	+23,68	+31,55	+40,55

- pour $v \geq 4$, on voit que $B = f(x_v^+)$ sans être linéaire est une fonction strictement croissante.

En comparant les colonnes 5 et 6 du tableau XIX, on obtient une différence que nous désignerons par $\Delta^2 B = \Delta B(1) - \Delta B(0)$ et qui prend pour des niveaux considérés les valeurs suivantes :

$0,20 \times 10^{-3}$	10^{-1} cm	pour $v = 4$
$1,04 \times 10^{-3}$	10^{-1} cm	pour $v = 5$
$4,90 \times 10^{-3}$	10^{-1} cm	pour $v = 6$
$2,86 \times 10^{-3}$	10^{-1} cm	pour $v = 8$
$3,75 \times 10^{-3}$	10^{-1} cm	pour $v = 10$

Donc, pour $v = 4$, on voit que les variations de ΔB avec x_v^+ restent très faibles. Il suffit de comparer cette valeur de ΔB_v à celle causée par un changement de pente de 1'ordre de $\Delta \psi_o' = \left(\frac{\gamma_o'}{20} \right) M$ (où (γ_o') est la pente de Morse) et qui est ici de 1'ordre de 10×10^{-3} cm.

Nous déduisons donc que la valeur calculée de B_v^+ est affectée par les variations de x_v^+ seulement lorsqu'on a $v \geq 5$.

4.2. Nous donnons maintenant les résultats obtenus avec le potentiel U_k .

Le tableau XX donne les valeurs de ΔB_v (en millièmes de cm^{-1}) pour certaines valeurs de Δx_5^+ (en millièmes d'Angström) et pour certains niveaux de vibration.

L'étude de ce tableau nous montre que les conclusions tirées du tableau précédent restent valables ici, à savoir :

- les fonctions $\Delta B_v = f(x_5^+)$ sont strictement croissantes
- pour $v < 5$, ΔB_v reste pratiquement indépendant de x_5^+
- pour $v \geq 5$, B_v est affecté par les variations de x_5^+ .

4.3. Ces deux exemples nous permettent de généraliser les conclusions précédentes et de les formuler dans ces termes :

Une translation d'un point de retour du niveau v' (parallèlement à l'axe des abscisses) affecte la valeur calculée de la constante de rotation quand on a : $v \geq v'$. Elle reste pratiquement sans influence sur la constante de rotation quand $v < v'$.

Tableau XX

Variations de ΔB (en 10^{-3} cm^{-1}) avec Δx_5^+ (en millièmes d'Angström)
pour certains niveaux de vibration du potentiel U_k .

Δx_5^+ V							
	-6	-3	-1	0	1	3	6
-2	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99
4	4,32	5,53	6,43	6,71	6,93	7,27	7,64
5	-0,77	3,28	6,91.	9,16	10,91	13,28	15,64
6	-30,88	-17,61	-7,99	-2,32	2,75	9,97	17,75
8	+14,80	16,99	19,10	10,36	11,76	14,95	20,69
10	-11,04	-2,13	4,71	8,41	12,51	19,81	28,63

5. Conclusion :

Nous avons cherché à étudier l'erreur commise dans la détermination du potentiel électronique.

Nous avons "matérialisé" cette erreur en la ramenant à l'incertitude commise dans la détermination de la position d'un point de retour du potentiel.

Or, en gardant au potentiel les valeurs expérimentales des niveaux d'énergie, une incertitude commise dans la détermination de la position d'un point de retour est reportée sur l'abscisse de ce point.

Nous avons constaté qu'une translation de l'ordre de quelques millièmes d'Angström reste pratiquement sans effet sur les caractéristiques des vibrations des niveaux $v < v'$. Elle provoque, par contre, des changements importants dans les caractéristiques des vibrations des niveaux $v \geq v'$.

Chapitre VI

Détermination du potentiel par une méthode ondulatoire

1. Introduction
2. Principe de la méthode
3. Le programme
4. L'organigramme
5. Résultats
6. Contrôle de la validité
7. Conclusion

1. Introduction :

D'après les conclusions du chapitre précédent, on a vu qu'on pourrait corriger les points de retour d'un niveau v sans risquer de détruire les qualités déjà établies pour les niveaux inférieurs.

Nous présentons dans ce chapitre le principe de notre méthode, le programme, les résultats pour l'état $X\Sigma$ de la molécule N_2^+ ainsi que les contrôles de la validité de ces résultats.

2. Principe de la méthode :

Le principe de la méthode est le suivant :

On considère un potentiel d'essai (celui de Morse par exemple)

On résout l'équation radiale de Schrödinger pour le niveau $v = 0$ suivant la méthode exposée au chapitre I.

On calcule T_v et B_v . Si ces valeurs calculées redonnent les valeurs expérimentales, on considère que le potentiel proposé est "bon" au-dessous de la droite $U = T_0$ (d'après l'étude faite au chapitre V).

Si les écarts ΔT et (ou) ΔB entre valeurs calculées et valeurs expérimentales de T et B sont importants, on corrige le potentiel proposé de la façon suivante :

- on change la pente initiale
- on calcule γ_v et on observe la qualité de sa "convergence numérique". On translate le point de retour droit D (suivant le procédé exposé au chapitre V) jusqu'à assurer de nouveau la convergence de γ_v à droite (quand $r \rightarrow +\infty$). On fait de même à gauche pour l'autre point de retour G afin d'assurer la convergence de γ_v (quand $r \rightarrow 0$). (Ce procédé est détaillé dans le paragraphe suivant).
- on calcule T_o et B_o

On répète l'ensemble de ces opérations autant de fois qu'il le faut, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention de $\{\Delta T\}$ et $\{\Delta B\}$ aussi petits que l'on veut. Dans ce cas, nous disons que le potentiel ainsi corrigé est bon jusqu'à la droite $U = T_o$. L'étude exposée dans le chapitre précédent nous montre que la correction faite à des niveaux supérieurs reste sans influence notable sur les caractéristiques de vibration du niveau $v = 0$.

On passe au niveau $v = 1$ et on répète les mêmes opérations jusqu'à la détermination des positions des points de retour D et G , qui assurent à γ_v la convergence pour $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow +\infty$; et à T_1 et B_1 des

valeurs calculées suffisamment voisines de leurs valeurs expérimentales. Toute erreur commise sur les positions des points de retour des niveaux supérieurs étant pratiquement sans influence sur γ_1 , T_1 et B_1 , nous considérons que le potentiel ainsi corrigé est bon jusqu'à la droite $U = T_1$.

On passe ensuite à $v = 2$, $v = 3$,

Donc la méthode que nous présentons ici consiste simplement à résoudre l'équation radiale de Schrödinger, en respectant les conditions aux limites d'une fonction d'onde acceptable. Sa mise en oeuvre ne fait aucunement appel à la quantification de l'action. Elle ne nécessite non plus aucune hypothèse ni sur la forme du potentiel (le potentiel d'essai du départ peuvent être quelconque) ni sur les conditions initiales nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces valeurs initiales sont en effet imposées par l'expérience puisqu'elles sont imposées par les conditions $\Delta T = 0$ et $\Delta B = 0$.

3. Le programme :

La mise en programme de cette méthode est considérablement simplifiée grâce aux constatations suivantes :

- a) le déplacement d'un point de retour doit être fait parallèlement à l'axe des abscisses (comme dans le chapitre V) afin de conserver au potentiel les termes spectraux expérimentaux.

Donc la recherche de la "bonne" position d'un point de retour est ramenée à celle de la "bonne" abscisse de ce point de retour.

- b) Avec une pente initiale donnée, la qualité de la convergence de γ_v est régulièrement liée aux variations de l'abscisse du point de retour correspondant.

Prenons deux exemples :

Dans le tableau XXI nous présentons le comportement de la partie exponentielle droite ($x > 0$) de la fonction d'onde en fonction de l'abscisse (variable) du point de retour D .
4

Nous donnons dans la première colonne l'abscisse X de D (comptés en A à partir de τ_e) ; dans la deuxième colonne celle du point final (zéro supplémentaire ou extrê^mum supplémentaire). Dans la troisième colonne nous précisons, enfin, la nature de ce point final (zéro ou "maximum").

Tableau XXI

Variations de l^+ (en Angström) avec x^+ (en Angström)
pour un potentiel d'essai

x^+ 4	l^+ 4	Point final
0,175	0,206	zéro
0,174	0,288	"
0,173	0,209	"
0,172	0,212	"
0,171	0,214	"
0,170	0,218	"
0,169	0,225	"
0,168	0,248	"
0,167	0,228	"maximum"

Dans le tableau XXII, nous présentons les mêmes éléments pour la branche gauche ($x < 0$) de la fonction d'onde

Tableau XXII

Variations de $\frac{l}{10}$ (en Angström) avec $\frac{x}{10}$ (en Angström)
pour un potentiel d'essai

$\frac{x}{10}$	$\frac{l}{10}$	Nature du point final	Ordonnée du point final
-0,183	-0,213	"maximum"	4,01
-0,184	-0,216	"	3,29
-0,185	-0,221	"	2,35
-0,186	-0,232	"	0,96
-0,187	-0,225	zéro	0,00

Nous déduisons de ces deux exemples la règle suivante :

L'élargissement de la courbe du potentiel permet de passer, pour le comportement de la partie exponentielle de γ_v du cas d'un "maximum" supplémentaire à celui d'un zéro supplémentaire.

Par contre, quand la valeur absolue de l'abscisse d'un point de retour diminue, la partie exponentielle de γ_v peut avoir un extrémum au lieu d'un zéro.

c) Le changement de la position d'un point de retour reste pratiquement sans influence sur la valeur calculée du terme spectral T_v (d'après les résultats présentés dans le chapitre IV).

d) Par contre, ce changement a une influence sur la valeur calculée de B_v . Mais cette variation reste monotone et strictement croissante avec l'abscisse du point de retour considéré.

4. L'organigramme :

L'organigramme que nous présentons ici tient essentiellement compte de ces remarques et effectue les opérations suivantes :

a) Intégration de l'équation de Schrödinger pour le niveau $v = 0$ avec un potentiel donné et une pente donnée.

b) Déplacement de tous les points D_i ($i \geq 0$) de la même quantité h ($h =$ pas d'intégration) dans un sens ou dans l'autre suivant la qualité de la convergence numérique de γ_j pour $x > 0$. Répétition de cette opération jusqu'à l'obtention de la convergence optimale.

c) Répétition de l'opération (b) pour $x < 0$.

d) Calcul de T_0 et de B_0 (et des écarts ΔT et ΔB)

e) Si $\Delta B \neq 0$, on reprend les opérations précédentes avec une autre pente. Répétition de cette opération jusqu'à avoir $\Delta B = 0$

f) Passage au niveau suivant.

I

DIMENSION NG(24),ND(24),T(24 ,MP 24 ,ZO 24 ,BE 24

***READ(2,11)A,RE ,AM,AK,H,X9,X19

***FORMAT(7F10.5)

I

I	IM	=24	I
I	NH	=1	I

I

```

+-----+
+ DO
+ K=1,12
+-----+

```

I

+++++***READ(2,13)NG(K),NP(K),T(K),BE(K),ZO(K)

***FORMAT(2I10,3F20.5)

I

I	A	=A*M	I
I	WW	=+1.	I
I	THTA1	=0.0002	I
I	ZH	=20.	I
I	ZA	=0.	I

I

```

+-----+
+ DO
+ I=1,22
+-----+

```

I

I	XI	=I-1	I
I	II	=I-1	I

I

***WRITE(3,3925) II

***FORMAT(1H ,/,/,1H ,5X,30('*'),10X,'NIVEAU',I10,10X,30('*'),/,/)

I

I	B	=AK-XI	I
I	ZA	=XI*B*(2.*ZA-B+XI)/((B-XI)	I
I		*ZA+2.*XI*B)	I
I	ZJ	=AM*(0.5+ZA)*10.	I
I	ZIZ	=0.	I

I


```

I
***WRITE(3,7)NG(I),NP(I),ZA,ZI,XIZ
***FORMAT(1H, 'BRANCHE, GAUCHE',2I6,30X,3F12.4, //

```

```

I CD = 0.
I BD = 0.
I I2 = 0.
I I1 = 1.
I W = 1.

```

```

I JJ = 0
I JJ = 0

```

```

I YP = 10.
I ZP = ZI*W
I XD = ND(1)
I CA = (XD*H)
I U1 = I(1)/(XD*XD)
I B = 0.
I C = 0.
I NA = ND(IM)
I M = 2

```

```

+ DO 9
+ N=J,NA

```

```

I XM = N
I XN = XM*H

```

2I10,30X,3F12.4, //)

7

79

50

$CB=0.$

I 18 I

87

```

I  U3      =T1M)
I  U2      =(U1+U3)/2.
I  M        =M+1

```

151

***WRITE (3:1P)ND11) 0KN0YR+ZR+01

18

$$U_3 = CF + XN * (CC + XN * (CB + CA * XN))$$

$$U_2 = (U_1 + U_3) / 2$$

51

```

Z0      =ZP*H
XM4     =A*(U1-T(I))*YP
XM1     =A*(U2-T(I))*(YP+ZQ/2.)
XM2     =A*(U2-T(I))*(YP+ZQ/2.+XM4
        *H/4.)
XM3     =A*(U3-T(I))*(YP+ZQ+XM1*H
        /2.)
Y       =YP+ZQ+(XM4+XM1+XM2)*H/6.
Z       =ZP+(XM4+2.*XM1+2.*XM2+XM3)
        /6.
Y1      =Y+YP)/2.
Y2      =Y1*Y1
R       =XN*W+RE)
R2      =R*R
C       =C+Y2*H
B       =B+Y2*H/R2

```


[illegible]

79

+ DO
114
+ K=I,IM

$$I \quad NP(K) = ND(K)$$

```

I BC      =X9*(BD)/CD
I DB      =BE(I)-BC

```

***WRITE(3,67)CD.DR

```
67 +      ***FORMAT(1H,65X,2F15.7,///)
```

```
I TH2 =ABS(DB)
I TH1 =ABS(DBR)
```

* IF
(TH2-THTA1)

I 39 I

I 39 I

! 36191

IF
(DB*DBR)

0 I (SHT=) +

I 139 I I 37 I I 103 I

I DBR =DB

I WW - 1.

I 36 I

I WW $= +1$.

I 212 = 1.

Résultats :

1. Nous avons appliqué cette méthode à l'état $\chi^2 \sum_g^+$ de N^+
cause des facilités de comparaison avec les résultats d'autres
travaux dont nous disposions in extenso (17), (19), (20), (21),
(22).

Nous avons fait le calcul sur un ordinateur IBM 1130 avec
un pas d'intégration $h = 10^{-3} \text{ A}$. Le présent calcul apporte par rap-
port à celui présenté dans un récent article (15) deux améliorations.
L'une est relative aux critères de convergence numérique, l'autre à
la translation minimale imposée à un point de retour.

Convergence: Nous disons qu'une abscisse x d'un point de retour
assure la convergence (de la branche correspondante) de ψ , si le
passage à $x + h$ fait passer d'un zéro supplémentaire à un "minimum"
ou vice-versa.

Ce nouveau critère élimine tout élément de choix que com-
portait le critère précédemment adopté.

Translation : Quant à la translation minimale d'un point de retour,
elle est prise ici égale à $\pm h$ (au lieu de $\pm 2h$ dans la référence
(15)).

Ces deux améliorations nous permettent de déterminer l'abscisse
d'un point de retour à $\pm h$ près.

5.2. Nous donnons dans le tableau suivant, pour chaque niveau de vibration v étudié, les abscisses x_m et x_M (en Angström) des points de retour de gauche et de droite. Nos résultats sont donnés en 4ème et 5ème colonne; la 2ème et la 3ème colonne étant réservées à ceux de la courbe de Morse. Les ordonnées de ces points de retour (dues comme toutes les autres valeurs expérimentales utilisées ici à A.E. Douglas (16)) sont reproduites dans la 2ème colonne du tableau XXIII.

5.3. Nous avons comparé notre potentiel à ceux construits par Grandmontagne (20) et par Albritton (19) par des méthodes semi-classiques différentes. Nous donnons ces courbes dans le tableau XXIV en réservant la 2ème colonne à celle de Grandmontagne, la 4ème et la 5ème à celle d'Albritton.

Nous soulignons la concordance relative de notre potentiel avec les deux autres par rapport à l'écart assez important entre notre potentiel et celui de Morse. Nous considérons, à ce stade, cette concordance comme étant une preuve de validité de la nouvelle méthode que nous proposons.

Tableau XXIII

Abscisses des points de retour (en Å) du potentiel de l'état $X\Sigma$
de la molécule N_2^+ . (Nos résultats comparés à ceux de Morse)

v	MORSE		KOBESSE	
	X_m	X_M	X_m	X_M
0	-0,043	0,051	-0,045	0,050
1	-0,073	0,089	-0,074	0,091
2	-0,091	0,125	-0,092	0,121
3	-0,105	0,151	-0,103	0,149
4	-0,117	0,177	-0,118	0,170
5	-0,129	0,199	-0,129	0,195
6	-0,137	0,223	-0,138	0,214
7	-0,145	0,243	-0,142	0,234
8	-0,151	0,265	-0,153	0,256
9	-0,159	0,285	-0,161	0,274
10	-0,165	0,305	-0,164	0,296
11	-0,171	0,325	-0,173	0,314
12	-0,177	0,345	-0,175	0,332
13	-0,181	0,365	-0,180	0,355
14	-0,185	0,385	-0,186	0,369
15	-0,189	0,405	-0,191	0,390
16	-0,193	0,425	-0,195	0,416
17	-0,197	0,445	-0,200	0,433

Tableau XXIV

Abcisses des points de retour (en Å) de l'état X_1^0 de la molécule N_2^+

(Résultats selon d'autres auteurs).

v	Grandmontagne (20)		Albritton (19)	
	X_m	X_M	X_m	X_M
0	-0,044	0,050	-0,043	0,050
1	-0,073	0,091	-0,072	0,091
2	-0,091	0,121	-0,091	0,121
3	-0,105	0,148	-0,105	0,147
4	-0,117	0,172	-0,118	0,171
5	-0,127	0,194	-0,127	0,194
6	-0,137	0,215	-0,136	0,215
7	-0,144	0,232	-0,145	0,236
8	-0,152	0,256	-0,152	0,252
9	-0,157	0,276	-0,159	0,272
10	-0,164	0,295	-0,165	0,295
11	-0,170	0,315	-0,170	0,314
12	-0,176	0,334	-0,176	0,334
13	-0,181	0,353	-0,181	0,353
14	-0,186	0,372	-0,185	0,373
15	-0,190	0,392	-0,190	0,392
16	-0,194	0,412	-0,194	0,412
17	-0,199	0,432	-0,198	0,432

Nous comparons enfin notre potentiel à ceux construits par Eido (17) par la méthode semi-graphique et par Singh et Rai (21) par la méthode R-K-R et finalement au potentiel construit par Vaidyan et Santaran (22) par une méthode R-K-R améliorée.

Nous nous contentons dans le tableau XXV de faire cette comparaison pour quelques niveaux.

6. Tests de Validité :

Afin d'éprouver le potentiel construit par notre nouvelle méthode, nous avons calculé successivement ψ_v , T_v et B_v pour tous les niveaux considérés.

La qualité de la convergence de ces fonctions d'onde prouve la validité de notre méthode. Nous nous contentons, pour chaque ψ_v de quelques points seulement : les extrêmums (MAXIMA), les zéros (ZERO), les points d'inflexion d'ordonnée non nulle (INFLEXION), le point initial (INITIAL) et le point final (maxima ou zéro). Les abscisses de ces points sont données en millièmes d'Angström et en valeurs absolues.

D'autre part, nous avons calculé à partir de chaque ψ_v le facteur de normalisation, le terme spectral et la constante de rotation.

Tableau XXV

Abscisses des points de retour (en Å) de certains
niveaux de vibration de l'état X_1^+ de la molécule
 N_2 (Résultats selon divers auteurs)

V	Kobeissé		Eido (17)		Singh-Rai (21)		Vaidyan (22)	
	X_M	X_M	X_m	X_M	X_m	X_M	X_m	X_M
0	-0,045	0,050	-0,043	0,051	-0,045	0,051	-0,045	0,052
5	-0,129	0,195	-0,127	0,191	-0,128	0,194	-0,128	0,194
10	-0,164	0,296	-0,159	0,293	-0,165	0,296	-0,165	0,295
15	-0,191	0,390	-0,189	0,385	-0,190	0,392	-0,190	0,393

Deux autres tests de validité sont donnés par la comparaison des valeurs calculées T_v^c et B_v^c du terme spectral et de la constante de rotation avec leurs valeurs expérimentales respectives T_v^e et B_v^e . Nous présentons, donc, pour chaque v l'erreur relative

$$\frac{\Delta T_v}{T_v} \text{ sur } T_v^c \text{ et l'erreur relative } \frac{\Delta B_v}{B_v} \text{ sur } B_v^c.$$

Or, en étudiant les $\Delta T_v / T_v^e$, on voit bien que cette erreur relative croît avec v . Sa valeur moyenne pour les 18 niveaux considérés reste de $2,11 \times 10^{-4}$.

Par contre ΔB_v est indépendant de v . Nous avons d'ailleurs déjà vu dans le chapitre IV que B_v est très sensible aux variations de la pente initiale. La valeur moyenne de $\frac{|\Delta B_v|}{B_v}$ pour les niveaux considérés est de $0,23 \times 10^{-4}$.

D'après les essais signalés dans le chapitre III nous savons qu'il est possible de réduire ΔT_v en réduisant le pas d'intégration. Nous avons vu qu'en prenant un pas deux fois plus petit, on obtient un T quatre fois plus petit (en moyenne).

Quant à ΔB , nous savons déjà d'après le chapitre IV qu'on peut le réduire autant que l'on veut en donnant à la pente initiale un très faible accroissement.

MOLECULE N2+ ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 0 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	14.50	0.00
MAXIMA	4	10.02	-3.75	7.03
INFLEXION	50	6.17	-126.06	1099.97
MAXIMA	141	0.47	0.77	6923.72

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-14.50	0.00
INFLEXION	45	5.75	-136.88	1099.97
ZERO	114	-0.01	-36.04	9049.10

FACTEUR DE NORMALISATION	=	2.8842
TERME SPECTRAL	=	1100.0068
CONSTANTE DE ROTATION	=	1.9219

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000033
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000047

MOLECULE N2+ ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 1 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-1707.32	0.00
ZERO	6	-0.40	-1746.61	15.83
MAXIMA	55	-50.71	34.41	1365.19
INFLEXION	91	-32.93	704.09	3274.80
MAXIMA	153	-7.86	-1.66	7921.91

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	1707.32	0.00
MAXIMA	40	48.88	-6.94	869.11
INFLEXION	74	29.93	-809.71	3274.80
MAXIMA	134	3.86	14.30	12762.03

FACTEUR DE NORMALISATION = 16.9252
TERME SPECTRAL = 3274.9824
CONSTANTE DE ROTATION = 1.9019

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000055
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000019

MOLECULE N2+ ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 2 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	241.01	0.00
MAXIMA	10	11.21	-1.54	43.99
ZERO	44	-0.16	-515.21	851.81
MAXIMA	89	-13.46	10.96	3168.71
INFLEXION	121	-8.95	200.51	5417.00
MAXIMA	186	-1.67	-2.98	10910.33

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-241.01	0.00
ZERO	24	-0.39	-529.23	312.88
MAXIMA	63	-12.43	6.58	2449.86
INFLEXION	92	-7.83	231.80	5417.00
MAXIMA	143	-1.38	-1.93	15807.07

FACTEUR DE NORMALISATION	=	4.6757
TERME SPECTRAL	=	5417.4091
CONSTANTE DE ROTATION	=	1.8789

ERREUR RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000073
ERREUR RELATIVE	SUR	B(V)	0.000010

MOLECULE N2+

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

3

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE-

INITIAL	0	10.00	-561.60	0.00
ZERO	15	-0.78	-790.81	98.99
MAXIMA	44	-14.51	33.48	851.81
ZERO	74	0.06	724.29	2373.04
MAXIMA	116	17.76	-2.02	5059.97
INFLEXION	149	11.36	-281.83	7526.40
MAXIMA	230	0.73	1.86	15235.57

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	561.60	0.00
MAXIMA	15	14.16	-36.98	122.21
ZERO	43	-0.13	-768.36	1004.36
MAXIMA	79	-16.37	15.86	3869.85
INFLEXION	103	-11.04	325.18	7526.40
ZERO	161	0.01	71.23	19477.63

FACTEUR DE NORMALISATION = 6.3681

TERME SPECTRAL = 7527.1670

CONSTANTE DE ROTATION = 1.8609

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000106
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000011

MOLECULE N2+ ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	1365.96	0.00
MAXIMA	19	23.82	-84.57	158.83
ZERO	44	-0.93	-1471.91	851.81
MAXIMA	71	-25.35	6.50	2213.90
ZERO	101	1.07	1327.67	3988.86
MAXIMA	141	31.50	-9.73	6923.72
INFLEXION	170	21.40	-508.04	9602.81
MAXIMA	249	1.58	1.74	16953.37

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-1365.96	0.00
ZERO	7	-0.21	-1504.76	26.61
MAXIMA	33	-24.08	73.16	591.53
ZERO	59	0.97	1424.93	2149.88
MAXIMA	92	28.15	-26.67	5417.00
INFLEXION	118	17.64	-566.31	9602.81
MAXIMA	179	0.92	0.25	26399.46

FACTEUR DE NORMALISATION = 11.4783
TERME SPECTRAL = 9604.0078
CONSTANTE DE ROTATION = 1.8409

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000124
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000053

MOLECULE N2+

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

5

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-27.90	0.00
ZERO	23	-0.66	-692.64	232.75
MAXIMA	46	-10.19	32.34	931.01
ZERO	70	0.54	662.27	2160.86
MAXIMA	96	10.94	-15.81	3631.83
ZERO	124	-0.11	-592.45	5643.01
MAXIMA	164	-13.57	12.61	9009.55
INFLEXION	195	-8.78	218.77	11645.81
MAXIMA	258	-1.44	-1.68	17782.51

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	27.90	0.00
MAXIMA	1	10.00	-20.49	0.54
ZERO	24	-0.55	-692.28	312.88
MAXIMA	47	-10.26	13.96	1249.95
ZERO	72	0.50	644.76	3124.81
MAXIMA	104	12.11	-13.80	7664.83
INFLEXION	129	7.61	-260.32	11645.81
MAXIMA	181	0.75	3.33	27040.44

FACTEUR DE NORMALISATION = 5.0985
TERME SPECTRAL = 11647.5273
CONSTANTE DE ROTATION = 1.8260

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000146
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	-0.000021

MOLECULE N2+ ETAT X
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 6 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-1942.62	0.00
ZERO	5	-0.18	-2083.41	10.99
MAXIMA	26	-27.78	14.27	297.43
ZERO	48	1.77	2041.98	1013.73
MAXIMA	70	28.82	-68.99	2160.86
ZERO	93	-0.82	-1940.92	3417.61
MAXIMA	119	-31.11	76.26	5274.19
ZERO	146	0.25	1728.53	7300.39
MAXIMA	186	39.47	-29.94	10910.33
INFLEXION	214	26.89	-648.09	13655.01
MAXIMA	275	5.17	5.10	19562.73

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	1942.62	0.00
MAXIMA	16	27.69	-0.68	139.05
ZERO	38	-1.90	-2050.59	784.37
MAXIMA	60	-28.73	89.27	2224.88
ZERO	83	0.69	1905.36	4345.90
MAXIMA	115	34.93	-60.86	9187.53
INFLEXION	138	22.09	-794.87	13655.01
MAXIMA	184	3.28	17.78	27904.50

FACTEUR DE NORMALISATION = 14.9318
 TERME SPECTRAL = 13657.2832
 CONSTANCE DE ROTATION = 1.8079

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000165
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000004

MOLECULE N2+ ETAT X
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 7 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	910.60	0.00
MAXIMA	11	15.08	-47.25	53.23
ZERO	31	-1.09	-1205.52	422.82
MAXIMA	51	-15.32	78.52	1153.01
ZERO	71	0.46	1169.77	2213.90
MAXIMA	93	15.99	-57.35	3417.61
ZERO	115	-0.28	-1104.72	4988.56
MAXIMA	140	-17.36	3.21	6848.38
ZERO	167	0.03	979.85	9306.18
MAXIMA	206	22.00	-15.07	12809.03
INFLEXION	234	15.20	-347.73	15630.71
MAXIMA	290	3.95	6.08	20839.16

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-910.60	0.00
ZERO	9	-0.01	-1215.72	43.99
MAXIMA	29	-15.18	31.44	456.82
ZERO	49	0.48	1190.46	1399.94
MAXIMA	70	15.92	-12.17	2974.82
ZERO	93	-1.01	-1100.27	5608.76
MAXIMA	122	-19.48	9.11	10345.72
INFLEXION	142	-13.19	481.59	15630.71
ZERO	176	0.10	297.42	25340.58

FACTEUR DE NORMALISATION = 8.4313
 TERMES SPECTRAUX = 15633.6719
 CONSTANCE DE ROTATION = 1.7809

ERREUR RELATIVE SUR T(-0.000189
 ERREUR RELATIVE SUR B(V, 0.000020

MOLECULE N2+

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

```

*****
NIVEAU      8
*****
*****
*      X      *      Y      *      Z      *      U      *
*****

```

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-251.41	0.00
ZERO	16	-0.85	-886.93	112.63
MAXIMA	34	-10.49	28.41	508.62
ZERO	53	0.54	874.40	1259.10
MAXIMA	72	10.79	-8.35	2266.95
ZERO	92	-0.18	-846.04	3346.20
MAXIMA	114	-11.27	58.47	4917.15
ZERO	136	0.76	794.08	6547.04
MAXIMA	160	12.26	-8.81	8614.04
ZERO	187	-0.20	-695.13	10992.05
MAXIMA	226	-15.45	10.95	14840.43
INFLEXION	256	-10.21	249.34	17570.62
MAXIMA	316	-2.04	-2.01	23386.65

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	251.41	0.00
MAXIMA	4	10.40	-49.30	8.69
ZERO	22	-0.20	-887.89	262.90
MAXIMA	41	-10.54	35.36	913.11
ZERO	60	0.36	862.56	2224.88
MAXIMA	81	11.05	-61.45	4107.88
ZERO	102	-0.34	-789.07	7334.64
MAXIMA	131	-13.46	25.08	12092.30
INFLEXION	153	-8.40	311.30	17570.62
ZERO	197	0.05	88.68	32632.84

FACTEUR DE NORMALISATION = 6.0302

TERME SPECTRAL = 17574.3398

CONSTANTE DE ROTATION = 1.7660

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000211
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	-0.000012

MOLECULE N2+ ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 9 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-3832.39	0.00
ZERO	3	-1.71	-3933.47	3.95
MAXIMA	21	-43.68	324.73	194.03
ZERO	38	1.28	3903.24	635.34
MAXIMA	56	44.51	-111.65	1418.23
ZERO	74	-0.22	-3806.96	2373.04
MAXIMA	93	-45.84	6.87	3417.61
ZERO	113	1.96	3659.46	4845.75
MAXIMA	134	48.12	-166.23	6396.37
ZERO	156	-3.29	-3437.26	8218.54
MAXIMA	180	-53.01	41.31	10420.01
ZERO	207	1.98	3048.24	12914.78
MAXIMA	246	68.50	-62.48	16688.84
INFLEXION	274	46.29	-1137.56	19477.63
ZERO	342	-0.02	-294.25	25754.93

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	3832.39	0.00
MAXIMA	15	43.79	-25.20	122.21
ZERO	33	-1.96	-3903.71	591.53
MAXIMA	51	-44.50	165.02	1549.93
ZERO	69	0.37	3773.61	2899.82
MAXIMA	89	46.82	-84.36	5059.97
ZERO	110	-1.01	-3405.23	8495.39
MAXIMA	138	-56.01	75.87	13655.01
INFLEXION	161	-34.54	1323.36	19477.63
MAXIMA	200	-6.67	-13.24	35017.35

FACTEUR DE NORMALISATION = 26.3187

TERME SPECTRAL = 19481.9961

CONSTANTE DE ROTATION = 1.7400

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000224
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	-0.000035

MOLECULE N2+

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

10

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	985.17	0.00
MAXIMA	9	14.46	-53.16	35.63
ZERO	26	-0.94	-1355.76	297.43
MAXIMA	43	-14.56	96.20	813.53
ZERO	60	0.91	1334.86	1630.41
MAXIMA	77	14.94	-5.92	2532.17
ZERO	95	-0.19	-1304.16	3560.42
MAXIMA	114	-15.45	39.66	4917.16
ZERO	133	0.16	1251.00	6321.03
MAXIMA	154	16.24	-43.03	8020.79
ZERO	176	-1.02	-1160.74	10093.13
MAXIMA	200	-17.74	26.66	12174.55
ZERO	227	0.78	1012.35	14939.22
MAXIMA	265	22.71	-6.31	18524.13
INFLEXION	296	14.69	-371.30	21349.75
MAXIMA	383	0.60	0.56	29607.93

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-985.17	0.00
ZERO	9	-1.22	-1357.82	43.99
MAXIMA	25	-14.52	16.46	339.49
ZERO	42	0.34	1347.62	958.19
MAXIMA	60	14.80	-98.13	2224.88
ZERO	77	-0.06	-1302.35	3631.83
MAXIMA	97	-15.66	79.56	6375.82
ZERO	117	0.28	1170.42	9464.38
MAXIMA	145	18.71	-26.74	16159.78
INFLEXION	164	12.88	-465.74	21349.75
MAXIMA	221	0.48	1.86	43859.96

FACTEUR DE NORMALISATION = 8.9349
TERME SPECTRAL = 21354.9883
CONSTANTE DE ROTATION = 1.7239

ERREUR RELATIVE SUR T(V)
ERREUR RELATIVE SUR B(V)

0.000045
0.000016

MOLECULE N2+

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

11

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-187.05	0.00
ZERO	15	-0.90	-994.53	98.99
MAXIMA	31	-10.19	77.39	422.82
ZERO	47	0.59	987.45	971.93
MAXIMA	63	10.38	-3.76	1789.55
ZERO	80	-0.26	-968.60	2691.30
MAXIMA	98	-10.58	82.60	3774.64
ZERO	115	0.31	939.35	4988.56
MAXIMA	134	10.98	-59.92	6396.37
ZERO	153	-0.68	-899.42	7921.91
MAXIMA	173	-11.68	6.14	9847.97
ZERO	195	0.48	840.10	11645.81
MAXIMA	220	12.82	-44.27	14247.72
ZERO	246	-0.06	-728.40	16688.84
MAXIMA	286	-16.44	14.14	20498.78
INFLEXION	314	-11.30	263.48	23186.53
MAXIMA	370	-2.95	-3.88	28561.05

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	187.05	0.00
MAXIMA	2	10.17	-7.88	2.17
ZERO	18	-0.06	-997.64	175.99
MAXIMA	35	-10.21	85.23	665.41
ZERO	51	0.57	982.63	1549.93
MAXIMA	68	10.50	-60.74	2824.83
ZERO	85	-0.42	-950.19	4583.92
MAXIMA	104	-11.19	39.66	7664.83
ZERO	124	0.42	860.23	10717.17
MAXIMA	151	13.65	-0.60	17217.91

MAXIMA 215 1.05 5.64 41662.87

FACTEUR DE NORMALISATION = 6.5502

TERME SPECTRAL = 23192.5234

CONSTANTE DE ROTATION = 1.7030

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000258
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	-0.000045

MOLECULE N2+ ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 12 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-2266.78	0.00
ZERO	5	-2.11	-2475.75	10.99
MAXIMA	20	-24.40	101.21	175.99
ZERO	36	2.22	2461.62	570.22
MAXIMA	51	24.66	-44.47	1153.01
ZERO	67	-0.76	-2432.15	2001.72
MAXIMA	83	-25.13	5.98	2850.44
ZERO	100	1.29	2381.28	3917.46
MAXIMA	117	25.82	-88.53	5131.38
ZERO	135	-2.22	-2302.13	6471.70
MAXIMA	153	-26.76	112.56	7921.91
ZERO	172	1.43	2194.68	9766.25
MAXIMA	192	28.37	-20.22	11400.65
ZERO	214	-1.51	-2046.07	13655.01
MAXIMA	239	-31.41	115.78	16071.60
ZERO	265	0.43	1794.72	18524.12
MAXIMA	304	40.44	-28.53	22166.09
INFLEXION	332	27.82	-645.26	24987.63
MAXIMA	401	3.82	3.67	30871.18

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	2266.78	0.00
MAXIMA	12	24.33	-180.89	78.22
ZERO	27	-0.62	-2474.88	395.98
MAXIMA	43	-24.58	144.01	1004.36
ZERO	59	1.84	2425.70	2149.88
MAXIMA	75	25.27	-76.51	3393.81
ZERO	92	-1.24	-2338.32	5417.00
MAXIMA	110	-27.11	1.48	8495.39
ZERO	130	1.12	2140.49	11869.05

MAXIMA	157	33.49	-85.42	18524.12
INFLEXION	175	22.30	-899.25	24987.63
ZERO	210	-0.14	-401.82	39218.87

FACTEUR DE NORMALISATION	=	16.0957
TERME SPECTRAL	=	24994.5937
CONSTANTE DE ROTATION	=	1.6829

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000278
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000017

MOLECULE N2+ ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 13 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	1788.56	0.00
MAXIMA	10	19.69	-31.69	43.99
ZERO	25	-0.44	-2070.46	274.99
MAXIMA	40	-19.81	33.66	703.98
ZERO	55	0.01	2049.88	1365.19
MAXIMA	71	20.09	-109.04	2213.90
ZERO	87	-1.81	-2007.67	3062.62
MAXIMA	103	-20.44	161.30	4131.68
ZERO	119	1.03	1962.84	5274.19
MAXIMA	136	21.07	-98.45	6547.04
ZERO	153	-0.49	-1902.94	7921.91
MAXIMA	172	-21.98	136.47	9766.25
ZERO	191	1.73	1807.75	11318.93
MAXIMA	211	23.31	-56.66	13337.77
ZERO	233	-1.50	-1669.51	15531.93
MAXIMA	257	-25.67	22.31	17676.57
ZERO	284	0.60	1454.16	20328.58
MAXIMA	323	32.66	-12.17	24087.08
INFLEXION	355	21.08	-517.88	26752.42
MAXIMA	411	5.32	3.66	31507.14

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-1788.56	0.00
ZERO	6	-1.96	-2065.68	19.55
MAXIMA	20	-19.72	1.54	217.27
ZERO	35	0.02	2063.31	665.41
MAXIMA	51	19.89	-160.65	1549.93
ZERO	66	-0.66	-2019.04	2674.84
MAXIMA	82	-20.46	56.18	4226.89
ZERO	99	1.64	1930.41	6759.35

MAXIMA	117	21.94	-118.91	9464.38
ZERO	136	-1.29	-1773.39	13208.52
MAXIMA	161	-27.27	4.22	19477.63
INFLEXION	180	-17.92	730.18	26752.42
ZERO	213	0.02	354.32	40930.50

FACTEUR DE NORMALISATION	=	13.2959
TERME SPECTRAL	=	26760.3398
CONSTANTE DE ROTATION	=	1.6629

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)

MOLECULE N2+

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

14

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	105.21	0.00
MAXIMA	1	10.04	-13.45	0.43
ZERO	16	-0.72	-1089.14	112.63
MAXIMA	30	-10.08	17.45	395.98
ZERO	45	0.61	1082.55	890.97
MAXIMA	60	10.15	-87.66	1630.41
ZERO	75	-0.89	-1064.81	2426.08
MAXIMA	90	-10.32	63.76	3221.75
ZERO	105	0.17	1049.33	4274.49
MAXIMA	121	10.58	-24.38	5417.00
ZERO	137	-0.07	-1023.01	6622.37
MAXIMA	154	-10.89	20.90	8020.79
ZERO	172	0.96	980.27	9766.25
MAXIMA	190	11.34	-55.51	11237.21
ZERO	209	-0.82	-936.62	13126.28
MAXIMA	229	-12.13	17.63	15136.79
ZERO	251	0.59	869.42	17129.73
MAXIMA	276	13.34	-44.33	19647.82
ZERO	302	-0.02	-759.59	21962.00
MAXIMA	342	-17.30	8.27	25754.93
INFLEXION	369	-12.12	284.01	28480.53
ZERO	448	0.01	53.33	34743.12

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-105.21	0.00
ZERO	14	-0.48	-1090.86	106.46
MAXIMA	29	-10.03	107.59	456.82
ZERO	43	0.35	1082.83	1004.36
MAXIMA	58	10.22	-48.11	2074.89
ZERO	73	-0.36	-1060.05	3199.80

MAXIMA	89	-10.50	64.04	5059.97
ZERO	105	0.48	1010.29	7803.26
MAXIMA	123	11.20	-65.68	10531.45
ZERO	141	-0.09	-922.58	15136.79
MAXIMA	167	-13.81	26.43	21962.00
INFLEXION	186	-8.87	358.95	28480.53
ZERO	243	0.01	23.40	51915.99

FACTEUR DE NORMALISATION = 6.9614

TERME SPECTRAL = 28489.4492

CONSTANTE DE ROTATION = 1.6419

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000313
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000021

MOLECULE N2+ ETAT X
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 15 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-1140.00	0.00
ZERO	7	-0.10	-1597.59	21.55
MAXIMA	21	-14.29	0.44	194.03
ZERO	36	1.43	1582.73	570.22
MAXIMA	50	14.36	-114.19	1099.97
ZERO	64	-0.49	-1571.91	1842.59
MAXIMA	79	-14.55	116.02	2638.26
ZERO	94	1.47	1542.93	3489.02
MAXIMA	109	14.80	-131.92	4560.12
ZERO	124	-0.79	-1516.13	5643.01
MAXIMA	140	-15.17	103.42	6848.38
ZERO	156	0.93	1476.44	8218.54
MAXIMA	173	15.73	-100.26	9847.97
ZERO	190	-0.71	-1424.32	11237.21
MAXIMA	208	-16.42	24.16	13020.53
ZERO	227	0.37	1347.32	14939.22
MAXIMA	248	17.47	-59.14	16865.20
ZERO	269	-0.06	-1253.61	18947.91
MAXIMA	294	-19.37	16.30	21179.54
ZERO	321	0.40	1095.46	23886.95
MAXIMA	360	24.90	-18.68	27369.60
INFLEXION	390	16.71	-384.52	30171.63
ZERO	457	-0.08	-128.73	35302.03

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	1140.00	0.00
MAXIMA	8	14.20	-160.55	34.76
ZERO	22	-1.35	-1587.59	262.90
MAXIMA	36	-14.30	121.61	703.98
ZERO	50	0.72	1577.86	1474.94

MAXIMA	65	14.53	-147.19	2599.85
ZERO	79	-0.20	-1548.04	3869.85
MAXIMA	95	-15.03	108.51	5992.29
ZERO	111	1.15	1464.51	8633.82
MAXIMA	128	15.95	-54.87	11460.08
ZERO	146	-0.06	-1325.13	16336.13
MAXIMA	171	-19.46	0.20	22778.35
INFLEXION	191	-12.38	506.44	30171.63
MAXIMA	227	-2.44	-9.95	46057.07

FACTEUR DE NORMALISATION	=	10.1106
TERME SPECTRAL	=	30181.4297
CONSTANTE DE ROTATION	=	1.6199

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000324
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000012

MOLECULE N2+ ETAT X
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 16 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	13801.05	0.00
MAXIMA	13	120.49	-81.73	74.35
ZERO	27	-4.97	-13803.10	320.75
MAXIMA	41	-120.86	890.20	739.61
ZERO	55	9.77	13661.10	1365.19
MAXIMA	69	122.22	-959.91	2107.81
ZERO	83	-6.08	-13517.17	2850.44
MAXIMA	98	-123.46	1432.04	3774.64
ZERO	112	4.97	13284.19	4774.34
MAXIMA	127	126.54	-476.54	5869.02
ZERO	142	-1.65	-13007.56	6999.05
MAXIMA	158	-129.67	456.10	8416.29
ZERO	174	3.51	12581.82	9929.69
MAXIMA	191	133.92	-502.68	11318.93
ZERO	208	-2.90	-12132.33	13020.53
MAXIMA	227	-140.46	810.27	14939.22
ZERO	246	9.15	11476.35	16688.84
MAXIMA	266	149.36	-67.97	18630.07
ZERO	288	-3.40	-10601.45	20668.96
MAXIMA	313	-164.04	215.46	23084.49
ZERO	340	0.51	9123.61	25601.47
MAXIMA	381	210.79	-9.18	29446.87
INFLEXION	416	132.85	-3217.30	31825.12
MAXIMA	474	33.31	31.85	36269.93

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-13801.05	0.00
ZERO	1	-3.83	-13841.82	0.54
MAXIMA	15	-120.24	952.20	122.21
ZERO	29	12.34	13729.88	456.82

MAXIMA	42	121.33	-96.55	958.19
ZERO	56	-1.82	-13639.15	1924.90
MAXIMA	71	-122.95	1268.11	3049.81
ZERO	85	5.46	13338.46	4583.92
MAXIMA	100	127.75	-294.61	6951.11
ZERO	116	-6.75	-12652.66	9323.95
MAXIMA	133	-135.15	527.85	12538.79
ZERO	151	3.01	11294.71	17217.91
MAXIMA	176	163.73	-241.42	25340.58
INFLEXION	195	107.63	-4267.52	31825.12
MAXIMA	225	35.25	153.43	45324.70

FACTEUR DE NORMALISATION	=	87.7725
TERME SPECTRAL	=	31835.6914
CONSTANTE DE ROTATION	=	1.5929

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000331
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000006

MOLECULE N2+ ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 17 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	884.00	0.00
MAXIMA	6	12.47	-93.32	15.83
ZERO	19	-0.29	-1471.27	158.83
MAXIMA	33	-12.48	137.25	-479.14
ZERO	46	0.51	1461.96	931.01
MAXIMA	60	12.60	-123.89	1630.41
ZERO	73	-0.05	-1446.71	2319.99
MAXIMA	87	-12.80	16.75	3062.62
ZERO	101	0.09	1427.74	3988.86
MAXIMA	116	12.98	-105.04	5059.97
ZERO	130	-0.20	-1401.68	6095.02
MAXIMA	145	-13.28	28.00	7225.06
ZERO	160	0.04	1369.57	8614.04
MAXIMA	176	13.69	-29.79	10093.13
ZERO	192	-0.19	-1330.47	11400.65
MAXIMA	209	-14.16	32.61	13126.28
ZERO	227	1.21	1269.17	14939.22
MAXIMA	245	14.83	-47.75	16600.67
ZERO	264	-0.50	-1210.98	18418.18
MAXIMA	285	-15.87	44.85	20413.68
ZERO	307	0.82	1125.86	22472.22
MAXIMA	332	17.68	-24.15	24987.63
ZERO	360	-0.87	-982.15	27369.60
MAXIMA	401	-23.51	14.37	30871.18
INFLEXION	429	-16.09	394.30	33440.55
ZERO	483	0.18	220.43	37099.24

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-884.00	0.00
ZERO	8	-0.19	-1472.90	34.76

MAXIMA	22	-12.47	132.61	262.90
ZERO	35	0.54	1464.86	665.41
MAXIMA	49	12.56	-137.64	1399.94
ZERO	62	-0.21	-1445.31	2374.87
MAXIMA	76	-12.83	24.67	3512.82
ZERO	91	1.33	1403.40	5297.99
MAXIMA	106	13.26	-133.65	7941.69
ZERO	121	-0.71	-1344.72	10159.99
MAXIMA	138	-14.12	85.07	13655.01
ZERO	156	0.71	1193.72	18285.75
MAXIMA	181	17.25	-28.18	27040.44
INFLEXION	199	11.74	-440.79	33440.55
MAXIMA	224	5.59	24.37	44958.52

FACTEUR DE NORMALISATION = 9.4241
 TERME SPECTRAL = 33451.7969
 CONSTANCE DE ROTATION = 1.5720

ERREUR RELATIVE SUR T(V) -0.000336
 ERREUR RELATIVE SUR B(V) -0.000047

7. Conclusion :

Le but de ce travail était de présenter une nouvelle méthode pour la détermination du potentiel électronique d'une molécule diatomique sans chercher à réaliser des performances de précision numérique.

Cette méthode utilise uniquement les données expérimentales et ne fait point appel ni à des lois semi-classiques ni à des hypothèses sur les valeurs initiales.

Elle a été appliquée à l'état $X^2 \sum_g^+$ de la molécule N_2^+ .
Le calcul des niveaux d'énergie et des constantes de rotation redonne à 10^{-4} près les valeurs expérimentales. Nous avons en plus indiqué un moyen pour réduire davantage ces écarts.

CHAPITRE VII

Exemples des résultats

1. Introduction
2. Résultats pour l'état $X\Sigma$ de la molécule As_2 .
3. Résultats pour l'état $B\Sigma$ de la molécule H_2
4. Conclusion.

1. Introduction:

Nous avons utilisé notre méthode pour construire les potentiels électroniques pour d'autres états et d'autres molécules.

Nous présentons, dans ce chapitre, et à titre d'exemples, les résultats obtenus pour l'état $X\Sigma$ de la molécule As_2 et ceux obtenus pour l'état $B\Sigma$ de la molécule H_2 .

Nous donnons pour chacun de ces états le potentiel que nous avons calculé suivi, à titre de comparaison, par un potentiel déjà connu.

Nous donnons ensuite les fonctions d'onde que nous avons calculé pour chaque état. Nous nous contentons, pour chaque ν , de donner les quelques points déjà utilisés pour les fonctions d'onde de l'état $X\Sigma$ de la molécule N_2^+ présentées au chapitre VI.

Nous avons, ici aussi, calculé pour chaque ν le facteur de normalisation, le terme spectral, la constante de rotation ainsi que l'erreur relative $|\frac{\Delta \tau_\nu}{\tau_\nu}|$ sur le terme spectral et celle, $|\frac{\Delta B_\nu}{B_\nu}|$ sur la constante de rotation.

2. Résultats pour l'état $X\Sigma$ de la molécule As_2 .

MOLECULE AS2 ETAT X

POTENTIEL ELECTRONIQUE

*	V	* X.MIN	* X.MAX	* T(V)

	0	45	48	214.30
	1	76	87	641.70
	2	94	111	1067.00
	3	112	131	1489.70
	4	124	159	1910.20
	5	134	167	2328.40
	6	144	194	2744.60
	7	160	206	3158.40
	8	164	218	3570.40
	9	164	242	3979.40
	10	179	249	4386.50
	11	186	257	4791.50
	12	191	288	5194.00

MOLECULE AS2

ETAT X

POTENTIEL ELECTRONIQUE

(COURBE DE PERDIGON (10))

* V * X.MIN * X.MAX * T(V)

0	43	46	214.30
1	75	85	641.70
2	94	111	1067.00
3	111	131	1489.70
4	123	154	1910.20
5	134	172	2328.40
6	145	189	2744.60
7	155	203	3158.40
8	164	221	3570.40
9	171	239	3979.40
10	179	254	4386.50
11	186	268	4791.50
12	192	282	5194.00

MOLECULE AS2 ETAT X
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 0 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	8.45	0.00
MAXIMA	2	10.00	-1.06	0.37
INFLEXION	48	6.06	-130.94	214.30
ZERO	128	-0.01	-29.66	1426.29

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-8.45	0.00
INFLEXION	45	5.86	-136.78	214.30
ZERO	125	-0.00	-21.09	1952.02

FACTEUR DE NORMALISATION	=	2.8472
TERME SPECTRAL	=	214.3074
CONSTANTE DE ROTATION	=	0.1015

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000034
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000014

MOLECULE AS2

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

1

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-2899.09	0.00
ZERO	4	-1.66	-2922.87	1.48
MAXIMA	51	-82.18	71.57	247.17
INFLEXION	87	-50.20	1258.21	641.70
ZERO	166	0.07	176.08	2276.12

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	2899.09	0.00
MAXIMA	42	80.40	-35.50	186.67
INFLEXION	76	48.77	-1336.65	641.70
MAXIMA	168	0.52	1.25	4087.96

FACTEUR DE NORMALISATION = 27.0722

TERME SPECTRAL = 641.7370

CONSTANTE DE ROTATION = 0.1012

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000057
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	-0.000006

MOLECULE AS2 ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 2 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	141.23	0.00
MAXIMA	6	10.41	-4.67	3.34
ZERO	39	-0.24	-494.58	141.47
MAXIMA	81	-12.23	9.62	575.94
INFLEXION	111	-7.91	206.72	1067.00
ZERO	183	0.02	37.77	2575.03

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-141.23	0.00
ZERO	27	-0.22	-502.67	77.14
MAXIMA	66	-11.71	4.45	503.82
INFLEXION	94	-7.60	215.37	1067.00
ZERO	157	0.00	39.96	3080.81

FACTEUR DE NORMALISATION = 4.2116
TERME SPECTRAL = 1067.0876
CONSTANTE DE ROTATION = 0.1009

ERREUR RELATIVE SUR T(V) -0.000081
ERREUR RELATIVE SUR B(V) 0.000000

MOLECULE AS2 ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 3 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-1185.00	0.00
ZERO	8	-0.18	-1317.01	5.95
MAXIMA	36	-23.27	8.82	120.54
ZERO	66	1.08	1222.84	411.56
MAXIMA	104	27.80	-11.49	942.95
INFLEXION	131	19.40	-451.94	1489.70
MAXIMA	188	4.05	1.35	2652.11

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	1185.00	0.00
MAXIMA	20	22.95	-28.03	42.33
ZERO	48	-0.29	-1264.30	255.66
MAXIMA	84	-26.83	27.80	830.72
INFLEXION	112	-16.36	530.53	1489.70
ZERO	161	0.03	166.66	3261.40

FACTEUR DE NORMALISATION = 10.0205
TERME SPECTRAL = 1489.8608
CONSTANTE DE ROTATION = 0.1005

ERREUR	RELATIVE	SUR T(V)	-0.000107
ERREUR	RELATIVE	SUR B(V)	-0.000001

MOLECULE AS2

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

4

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	472.58	0.00
MAXIMA	10	12.35	-17.92	9.30
ZERO	34	-0.02	-794.75	107.52
MAXIMA	60	-12.93	2.76	345.80
ZERO	88	0.44	724.91	659.42
MAXIMA	126	15.86	-15.05	1384.02
INFLEXION	159	9.31	-279.91	1910.20
MAXIMA	211	1.91	1.74	3330.06

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-472.58	0.00
ZERO	15	-0.41	-803.49	23.81
MAXIMA	40	-12.60	32.10	169.32
ZERO	66	0.60	749.96	503.82
MAXIMA	100	14.97	-18.71	1207.89
INFLEXION	124	9.74	-303.28	1910.20
MAXIMA	166	2.67	4.08	4033.68

FACTEUR DE NORMALISATION = 5.8503

TERME SPECTRAL = 1910.4521

CONSTANTE DE ROTATION = 0.1002

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000131
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000004

MOLECULE AS2 ETAT
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 5 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-602.57	0.00
ZERO	13	-0.79	-935.95	15.71
MAXIMA	35	-13.17	42.02	113.93
ZERO	57	0.00	907.28	312.93
MAXIMA	82	14.03	-18.10	586.90
ZERO	108	-0.22	-823.97	1013.83
MAXIMA	145	-17.80	7.95	1699.94
INFLEXION	167	-12.99	340.64	2328.40
ZERO	218	0.06	171.09	3570.40

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	602.57	0.00
MAXIMA	10	13.04	-18.97	10.58
ZERO	32	-0.26	-928.31	108.36
MAXIMA	55	-13.52	6.30	352.17
ZERO	80	0.66	856.64	736.21
MAXIMA	112	16.29	-22.39	1489.70
INFLEXION	134	10.98	-345.57	2328.40
MAXIMA	182	1.73	3.39	4560.07

FACTEUR DE NORMALISATION = 6.4685
TERME SPECTRAL = 2328.7783
CONSTANTE DE ROTATION = 0.0999

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000162
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000000

MOLECULE AS2 ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 6 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	1754.12	0.00
MAXIMA	15	24.61	-30.61	20.92
ZERO	36	-1.75	-1895.54	120.54
MAXIMA	57	-25.21	118.39	312.93
ZERO	78	0.38	1814.24	543.06
MAXIMA	102	26.88	-49.78	907.51
ZERO	128	-1.49	-1604.75	1426.29
MAXIMA	162	-33.03	35.40	2067.02
INFLEXION	194	-19.28	593.80	2744.60
ZERO	256	0.05	110.64	4740.88

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-1754.12	0.00
ZERO	6	-1.22	-1917.53	3.80
MAXIMA	26	-24.71	51.71	71.53
ZERO	47	1.53	1876.78	241.87
MAXIMA	69	25.91	-106.34	545.19
ZERO	92	-1.45	-1732.47	1019.74
MAXIMA	122	-31.14	38.23	1840.11
INFLEXION	144	-20.57	683.74	2744.60
ZERO	185	0.07	304.60	4733.64

FACTEUR DE NORMALISATION = 12.5484
TERME SPECTRAL = 2745.1342
CONSTANTE DE ROTATION = 0.0995

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000194
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	-0.000002

MOLECULE AS2 ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 7 *****

* X * Y. * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-146.03	0.00
ZERO	17	-0.24	-848.76	26.88
MAXIMA	36	-10.24	18.90	120.54
ZERO	55	0.01	831.19	291.01
MAXIMA	76	10.60	-47.70	521.15
ZERO	97	-0.78	-793.22	818.90
MAXIMA	120	-11.49	36.82	1257.21
ZERO	145	0.46	700.59	1699.94
MAXIMA	181	14.23	-12.20	2544.20
INFLEXION	206	9.52	-279.83	3158.40
ZERO	290	-0.00	-14.74	5243.64

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	146.03	0.00
MAXIMA	3	10.11	-66.61	0.95
ZERO	21	-0.12	-847.72	46.66
MAXIMA	40	-10.28	0.39	169.32
ZERO	60	0.42	821.70	421.10
MAXIMA	81	10.81	-32.81	759.83
ZERO	103	-0.27	-748.21	1278.35
MAXIMA	133	-13.01	14.46	2286.58
INFLEXION	160	-7.39	287.75	3158.40
MAXIMA	192	-2.42	-0.19	5239.92

FACTEUR DE NORMALISATION = 5.4532
TERME SPECTRAL = 3159.0830
CONSTANTE DE ROTATION = 0.0992

ERREUR RELATIVE	SUR T(V)	-0.000216
ERREUR RELATIVE	SUR B(V)	-0.000014

MOLECULE AS2 ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU 8 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-6401.25	0.00
ZERO	2	-2.89	-6457.72	0.37
MAXIMA	20	-72.55	429.84	37.20
ZERO	38	6.17	6382.08	134.30
MAXIMA	56	73.92	-378.39	301.97
ZERO	74	-0.68	-6216.61	499.23
MAXIMA	94	-76.59	267.17	765.74
ZERO	114	1.74	5863.33	1130.40
MAXIMA	137	83.74	-136.63	1579.80
ZERO	161	-0.55	-5317.44	2014.75
MAXIMA	195	-108.10	52.58	2779.08
INFLEXION	218	-74.81	2093.53	3570.40
ZERO	265	0.83	1094.22	4595.37

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	6401.25	0.00
MAXIMA	17	72.45	-497.75	30.58
ZERO	34	-0.65	-6407.42	122.33
MAXIMA	53	-73.90	440.71	324.59
ZERO	71	0.79	6173.98	572.76
MAXIMA	92	78.00	-395.43	1019.74
ZERO	113	-2.62	-5610.03	1524.74
MAXIMA	143	-95.71	183.08	2702.98
INFLEXION	164	-62.38	2412.98	3570.40
MAXIMA	203	-13.97	-4.59	5745.00

FACTEUR DE NORMALISATION = 40.3815
TERME SPECTRAL = 3571.2553
CONSTANTE DE ROTATION = 0.0989

-0.000275
-0.000001

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)

-0.000239
0.000014

MOLECULE AS2 ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 9 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	498.15	0.00
MAXIMA	6	11.28	-81.09	3.34
ZERO	22	-0.08	-1061.19	45.01
MAXIMA	39	-11.41	12.76	141.47
ZERO	56	0.02	1043.99	301.97
MAXIMA	74	11.70	-27.58	499.23
ZERO	92	-0.29	-1014.49	730.30
MAXIMA	111	-12.26	6.86	1067.00
ZERO	131	0.11	950.17	1489.70
MAXIMA	154	13.19	-58.77	1835.11
ZERO	177	-0.13	-836.70	2482.54
MAXIMA	210	-16.10	0.20	3295.73
INFLEXION	242	-9.25	303.58	3979.40
MAXIMA	288	-2.19	-0.34	5194.00

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-498.15	0.00
ZERO	12	-0.50	-1062.31	15.23
MAXIMA	29	-11.35	62.00	89.00
ZERO	46	0.69	1047.62	228.08
MAXIMA	63	11.67	-5.76	462.46
ZERO	81	-0.09	-1013.11	759.83
MAXIMA	101	-12.42	38.61	1231.38
ZERO	122	0.81	925.30	1840.11
MAXIMA	150	15.43	-17.74	2899.77
INFLEXION	164	12.10	-400.97	3570.40
ZERO	202	-0.06	-226.95	5699.08

FACTEUR DE NORMALISATION = 6.4079

TERME SPECTRAL = 3980.4970

CONSTANTE DE ROTATION = 0.0985

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)

MOLECULE AS2 ETAT X
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 10 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-1062.20	0.00
ZERO	8	-0.59	-1448.50	5.95
MAXIMA	24	-14.71	61.16	53.57
ZERO	40	0.53	1437.03	148.81
MAXIMA	57	14.88	-132.38	312.93
ZERO	73	-0.52	-1406.29	488.27
MAXIMA	90	-15.30	24.15	694.86
ZERO	108	0.84	1354.73	1013.83
MAXIMA	127	16.07	-78.73	1405.15
ZERO	146	-0.14	-1274.71	1714.96
MAXIMA	168	-17.19	18.39	2343.81
ZERO	192	0.30	1105.86	2713.77
MAXIMA	227	21.74	-17.44	3723.77
INFLEXION	249	15.46	-441.13	4386.50
MAXIMA	299	4.28	9.70	5467.02

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	1062.20	0.00
MAXIMA	9	14.66	-94.53	8.57
ZERO	25	-1.02	-1441.56	66.14
MAXIMA	41	-14.81	74.29	177.89
ZERO	57	0.27	1418.65	379.74
MAXIMA	74	15.26	-24.14	614.12
ZERO	92	-1.07	-1359.79	1019.74
MAXIMA	111	-16.23	80.71	1466.21
ZERO	131	0.80	1236.17	2202.94
MAXIMA	158	20.15	-32.46	3106.67
INFLEXION	179	12.84	-447.65	4386.50
MAXIMA	217	3.41	12.50	6387.83

FACTEUR DE NORMALISATION	=	8.6180
TERME SPECTRAL	=	4387.7968
CONSTANTE DE ROTATION	=	0.0982

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000294
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	-0.000000

MOLECULE AS2 ETAT X
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 11 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	1869.84	0.00
MAXIMA	11	20.66	-142.49	11.25
ZERO	26	-0.81	-2127.14	62.87
MAXIMA	42	-20.77	203.18	164.07
ZERO	57	0.83	2099.40	312.93
MAXIMA	73	21.25	-86.83	488.27
ZERO	89	-0.54	-2057.83	677.14
MAXIMA	106	-21.91	74.37	978.39
ZERO	123	0.24	1975.09	1320.62
MAXIMA	142	23.07	-92.05	1654.89
ZERO	161	-0.96	-1884.71	2014.75
MAXIMA	183	-25.74	84.79	2575.03
ZERO	206	1.25	1721.76	3158.40
MAXIMA	238	33.40	-19.08	3911.23
INFLEXION	257	24.67	-668.87	4791.50
ZERO	301	-0.15	-463.21	5516.66

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-1869.84	0.00
ZERO	5	-0.24	-2135.19	2.64
MAXIMA	21	-20.66	182.86	46.66
ZERO	36	1.06	2117.92	137.15
MAXIMA	52	20.93	-182.79	310.80
ZERO	67	-0.06	-2072.67	517.61
MAXIMA	84	-21.56	100.88	830.72
ZERO	101	1.08	1974.16	1231.38
MAXIMA	119	22.92	-3.32	1734.59
ZERO	139	-0.40	-1768.39	2530.50
MAXIMA	165	-27.56	8.20	3979.40
INFLEXION	186	-12.77	566.70	4721.50

MOLECULE AS2

ETAT X

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

12

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-50.11	0.00
ZERO	15	-0.85	-1070.34	20.92
MAXIMA	29	-10.04	10.34	78.22
ZERO	44	0.33	1065.41	180.07
MAXIMA	59	10.17	-29.25	334.84
ZERO	74	-0.07	-1048.01	499.23
MAXIMA	90	-10.34	49.26	694.86
ZERO	106	0.63	1018.25	978.39
MAXIMA	123	10.69	-87.70	1320.62
ZERO	140	-0.79	-973.03	1624.86
MAXIMA	158	-11.13	58.06	1895.18
ZERO	177	0.66	899.84	2482.54
MAXIMA	198	11.94	-35.83	2882.53
ZERO	221	-0.43	-784.89	3621.52
MAXIMA	253	-14.63	4.49	4589.00
INFLEXION	288	-8.46	249.19	5194.00
ZERO	336	0.00	111.48	6385.35

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	50.11	0.00
MAXIMA	1	9.99	-65.23	0.10
ZERO	16	-0.99	-1068.75	27.09
MAXIMA	30	-10.05	23.02	95.24
ZERO	45	0.41	1063.39	214.30
MAXIMA	60	10.22	-25.50	421.10
ZERO	76	-0.91	-1037.05	641.70
MAXIMA	92	-10.52	79.35	1019.74
ZERO	108	0.29	994.09	1355.76
MAXIMA	126	11.21	-19.37	1993.84
ZERO	146	-0.79	-884.52	2796.32

MAXIMA	173	-13.37	25.80	4223.66
INFLEXION	191	-9.46	318.06	5194.00
MAXIMA	243	-1.06	-3.66	7581.66

FACTEUR DE NORMALISATION	=	6.0981
TERME SPECTRAL	=	5195.8183
CONSTANTE DE ROTATION	=	0.0975

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000349
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	-0.000001

3. Résultats pour l'état $B\Sigma$ de la molécule I

MOLECULE H2

ETAT B

POTENTIEL ELECTRONIQUE

* V * X.MIN * X.MAX * T(V)

0	190	264	682.32
1	298	500	2001.26
2	358	664	3282.82
3	402	836	4529.37
4	436	962	5742.49
5	464	1118	6922.51
6	488	1234	8070.51
7	504	1382	9185.97
8	526	1498	10269.57
9	534	1628	11322.35
10	556	1760	12344.85
11	564	1874	13336.96
12	576	2006	14299.56
13	588	2118	15233.34
14	596	2262	16139.34
15	604	2374	17016.78
16	612	2500	17866.28
17	618	2650	18688.34

MOLECULE H2

ETAT B

POTENTIEL ELECTRONIQUE (COURBE DE SPINLER (23))

* V * X.MIN * X.MAX * T(V)

0	190	255	682.32
1	298	486	2001.26
2	359	664	3282.82
3	403	821	4529.37
4	437	967	5742.48
5	465	1106	6922.51
6	488	1239	8070.51
7	507	1370	9185.96
8	524	1498	10269.57
9	540	1624	11322.35
10	554	1749	12344.85
11	566	1873	13336.96
12	577	1998	14299.55
13	588	2122	15233.33
14	597	2267	16139.33
15	606	2373	17016.78
16	614	2500	17866.28
17	621	2629	18688.33

MOLECULE H2

ETAT B

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

0

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	7.82	0.00
MAXIMA	39	10.15	-0.12	14.89
INFLEXION	264	6.29	-26.02	682.32
ZERO	644	-0.00	-8.39	3126.53

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-7.82	0.00
INFLEXION	190	5.70	-30.47	682.32
MAXIMA	494	0.53	0.04	8488.81

FACTEUR DE NORMALISATION = 6.3644

TERME SPECTRAL = 682.3098

CONSTANTE DE ROTATION = 19.4494

ERREUR	RELATIVE	SUR T(V)	0.000016
ERREUR	RELATIVE	SUR B(V)	0.000354

MOLECULE H2 ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 1 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-131.91	0.00
ZERO	69	-0.06	-152.77	46.61
MAXIMA	310	-21.82	0.31	939.40
INFLEXION	500	-13.85	60.99	2001.26
MAXIMA	882	-1.74	-0.14	4972.25

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	131.91	0.00
MAXIMA	144	20.09	-0.70	391.92
INFLEXION	298	12.02	-76.84	2001.26
MAXIMA	533	1.68	0.38	11190.76

FACTEUR DE NORMALISATION = 15.6131
TERME SPECTRAL = 2001.2697
CONSTANTE DE ROTATION = 18.4651

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000000
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000184

MOLECULE H2 ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 2 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	183.42	0.00
MAXIMA	111	21.13	-1.98	120.62
ZERO	276	-0.10	-196.75	749.38
MAXIMA	499	-25.87	0.56	1995.67
INFLEXION	664	-17.15	76.90	3282.82
ZERO	1032	0.01	20.73	6271.99

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-183.42	0.00
ZERO	51	-0.20	-208.32	49.16
MAXIMA	227	-22.40	0.51	1134.18
INFLEXION	358	-13.77	98.48	3282.82
MAXIMA	591	-1.28	-0.40	15573.08

FACTEUR DE NORMALISATION	=	19.1195
TERME SPECTRAL	=	3282.8457
CONSTANTE DE ROTATION	=	17.6629

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000006
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	-0.000113

MOLECULE H2 ETAT B
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 3 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	14.11	0.00
MAXIMA	11	10.07	-0.80	1.18
ZERO	147	-0.10	-116.13	211.55
MAXIMA	292	-10.56	0.57	838.80
ZERO	447	0.02	104.23	1705.06
MAXIMA	664	13.06	-0.23	3282.82
INFLEXION	836	8.45	-38.93	4529.37
MAXIMA	1162	1.57	0.03	7357.96

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-14.11	0.00
ZERO	126	-0.08	-116.00	300.07
MAXIMA	285	-11.12	0.49	1842.50
INFLEXION	402	-6.88	53.61	4529.37
MAXIMA	649	-0.30	-0.15	22232.98

FACTEUR DE NORMALISATION = 10.1009
 TERME SPECTRAL = 4529.3935
 CONSTANCE DE ROTATION = 16.9123

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000003
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000306

MOLECULE H2 ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 4 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-123.24	0.00
ZERO	63	-0.12	-179.66	38.85
MAXIMA	185	-13.92	0.47	335.06
ZERO	311	0.11	172.25	944.99
MAXIMA	450	15.01	-0.27	1721.83
ZERO	599	-0.09	-154.46	2774.88
MAXIMA	809	-19.02	0.21	4333.69
INFLEXION	962	-12.81	59.36	5742.49
ZERO	1287	0.00	21.58	8469.97

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	123.24	0.00
MAXIMA	58	13.74	-0.08	63.58
ZERO	180	-0.00	-175.38	612.38
MAXIMA	326	-15.47	0.14	2599.32
INFLEXION	436	-9.47	80.90	5742.49
ZERO	612	0.02	28.35	17866.28

FACTEUR DE NORMALISATION = 14.7317
TERME SPECTRAL = 5742.5332
CONSTANTE DE ROTATION = 16.2410

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000007
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	-0.000040

MOLECULE H2
ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 5 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	11766.00	0.00
MAXIMA	110	821.19	-165.03	118.45
ZERO	221	-11.45	-11562.08	478.15
MAXIMA	338	-853.58	113.73	1095.88
ZERO	459	5.39	10922.27	1772.12
MAXIMA	595	921.36	-99.12	2743.63
ZERO	741	-1.83	-9582.68	3840.97
MAXIMA	950	-1151.70	17.15	5626.95
INFLEXION	1118	-755.91	3426.75	6922.51
MAXIMA	1416	-184.36	-7.95	9503.58

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-11766.00	0.00
ZERO	1	-1.76	-11766.84	0.01
MAXIMA	112	-823.36	127.43	237.09
ZERO	224	0.48	11345.56	1097.54
MAXIMA	361	935.39	-9.07	3367.81
INFLEXION	464	580.41	-5110.25	6922.51
ZERO	671	-0.46	-847.31	24540.83

FACTEUR DE NORMALISATION = 932.5396
ORME SPECTRAL = 6922.5888
CONSTANTE DE ROTATION = 15.6521

ERREUR	RELATIVE	SUR T(V)	-0.000010
ERREUR	RELATIVE	SUR B(V)	-0.000611

MOLECULE H2

ETAT B

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 6 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	155.45	0.00
MAXIMA	51	14.16	-0.77	25.46
ZERO	153	-0.11	-218.16	229.17
MAXIMA	258	-14.44	2.86	651.65
ZERO	364	0.00	210.53	1241.19
MAXIMA	478	15.11	-0.34	1878.31
ZERO	596	-0.05	-198.38	2751.44
MAXIMA	730	-16.57	0.27	3761.15
ZERO	874	0.04	176.14	4895.23
MAXIMA	1083	21.40	-0.40	6657.76
INFLEXION	1234	14.52	-66.73	8070.51
ZERO	1571	-0.01	-22.32	10860.75

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-155.45	0.00
ZERO	51	-0.09	-219.51	49.16
MAXIMA	154	-14.33	0.77	448.25
ZERO	260	0.06	209.60	1537.19
MAXIMA	390	16.35	-0.32	4189.40
INFLEXION	488	10.19	-92.98	8070.51
MAXIMA	671	1.05	0.06	24540.83

FACTEUR DE NORMALISATION = 17.0904
TERME SPECTRAL = 8070.5654
CONSTANTE DE ROTATION = 15.0314

ERREUR RELATIVE SUR T(V) -0.000005
ERREUR RELATIVE SUR B(V) 0.000359

MOLECULE H2 ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 7 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	13.26	0.00
MAXIMA	5	10.03	-0.45	0.24
ZERO	100	-0.02	-165.69	97.89
MAXIMA	197	-10.13	1.95	379.93
ZERO	294	0.01	162.20	849.98
MAXIMA	397	10.47	-2.30	1425.62
ZERO	501	-0.08	-156.27	2009.08
MAXIMA	613	-11.02	0.44	2884.29
ZERO	730	0.01	145.62	3761.15
MAXIMA	863	11.98	-1.46	4789.33
ZERO	1006	-0.00	-126.43	6075.31
MAXIMA	1214	-15.13	0.32	7872.58
INFLEXION	1382	-9.91	45.07	9185.97
MAXIMA	1703	-1.97	-0.14	11903.32

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-13.26	0.00
ZERO	91	-0.13	-165.58	156.51
MAXIMA	188	-10.21	0.68	668.03
ZERO	289	0.08	156.98	1891.35
MAXIMA	413	11.68	-0.68	4921.85
INFLEXION	504	7.40	-70.36	9185.97
ZERO	662	-0.01	-24.50	23626.05

FACTEUR DE NORMALISATION = 12.5935
TERME SPECTRAL = 9185.9043
CONSTANTE DE ROTATION = 14.4595

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	0.000007
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000295

MOLECULE H2 ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 8 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-124.40	0.00
ZERO	55	-0.11	-214.60	29.61
MAXIMA	145	-12.32	0.48	205.83
ZERO	236	0.00	211.87	545.26
MAXIMA	330	12.60	-0.17	1051.17
ZERO	426	-0.09	-205.87	1587.69
MAXIMA	526	-13.00	1.37	2204.44
ZERO	629	0.11	196.66	3009.32
MAXIMA	740	13.76	-0.69	3833.62
ZERO	856	-0.11	-184.43	4721.93
MAXIMA	989	-15.22	0.72	5946.72
ZERO	1133	0.09	161.81	7070.96
MAXIMA	1343	19.72	-0.01	8892.03
INFLEXION	1498	13.30	-60.81	10269.57
ZERO	1898	-0.00	-11.77	13511.98

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	124.40	0.00
MAXIMA	36	12.27	-2.39	24.49
ZERO	126	-0.10	-213.30	300.07
MAXIMA	219	-12.55	1.05	1036.48
ZERO	316	0.15	201.45	2385.73
MAXIMA	436	14.45	-1.56	5742.49
INFLEXION	526	9.06	-87.00	10269.57
MAXIMA	674	1.72	0.22	24845.76

FACTEUR DE NORMALISATION = 16.2349
TERME SPECTRAL = 10269.5781
CONSTANTE DE ROTATION = 13.9714

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000000
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000253

MOLECULE H2

ETAT B

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

9

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-521.70	0.00
ZERO	19	-0.31	-553.06	3.53
MAXIMA	105	-30.16	8.19	107.93
ZERO	191	0.36	548.72	357.14
MAXIMA	279	30.61	-6.48	766.15
ZERO	368	-0.26	-536.63	1263.55
MAXIMA	460	-31.39	0.90	1777.71
ZERO	554	0.08	521.43	2423.24
MAXIMA	654	32.73	-4.74	3204.67
ZERO	756	-0.09	-497.40	3949.58
MAXIMA	867	-34.50	5.36	4827.84
ZERO	983	0.44	459.46	5901.33
MAXIMA	1115	37.89	-3.06	6899.82
ZERO	1258	-0.00	-400.03	8251.40
MAXIMA	1466	-48.14	1.17	9970.65
INFLEXION	1628	-32.06	144.02	11322.35
MAXIMA	2202	-0.44	-0.04	15761.84

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	521.70	0.00
MAXIMA	68	30.13	-7.74	87.39
ZERO	154	-0.33	-547.67	448.25
MAXIMA	243	-30.93	0.07	1329.58
ZERO	336	0.19	517.46	2812.91
MAXIMA	451	35.70	-0.85	6374.64
INFLEXION	534	23.04	-230.60	11322.35
ZERO	672	-0.08	-102.84	24642.48

FACTEUR DE NORMALISATION = 40.8323

TERME SPECTRAL = 11322.6328

CONSTANTE DE ROTATION = 13.4939

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000024
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000523

— 215 —

MAXIMA 213 -10.72 -17.23 6204.16

FACTEUR DE NORMALISATION = 12.5637

TERME SPECTRAL = 4793.0175

CONSTANTE DE ROTATION = 0.0979

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000315
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000010

MOLECULE H2 ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 10 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	618.36	0.00
MAXIMA	67	33.76	-8.88	43.94
ZERO	149	-0.34	-644.57	217.34
MAXIMA	232	-34.10	2.48	526.93
ZERO	316	0.04	634.23	972.93
MAXIMA	403	34.82	-4.90	1459.15
ZERO	491	-0.39	-620.14	1950.96
MAXIMA	582	-35.81	2.79	2642.04
ZERO	676	0.51	597.45	3369.79
MAXIMA	774	37.27	-0.28	4080.03
ZERO	876	-0.33	-571.41	4914.49
MAXIMA	987	-39.82	2.85	5931.59
ZERO	1103	0.21	531.71	6809.05
MAXIMA	1237	43.89	-5.23	8093.12
ZERO	1382	-0.41	-462.14	9185.97
MAXIMA	1594	-56.50	0.38	11047.01
INFLEXION	1760	-37.37	167.95	12344.85
MAXIMA	2112	-5.89	-0.05	15183.31

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-618.36	0.00
ZERO	16	-0.20	-647.41	4.83
MAXIMA	98	-33.84	0.77	181.52
ZERO	181	0.12	639.28	619.21
MAXIMA	268	34.91	-6.18	1634.89
ZERO	357	-0.03	-603.42	3261.46
MAXIMA	470	-40.54	3.70	7209.51
INFLEXION	556	-25.25	255.46	12344.85
MAXIMA	696	-5.03	-0.11	27081.87

FACTEUR DE NORMALISATION	=	48.2002
TERME SPECTRAL	=	12344.8789
CONSTANTE DE ROTATION	=	13.0459

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000001
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000312

MOLECULE H2

ETAT B

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

NIVEAU

11

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	173.47	0.00
MAXIMA	36	13.25	-0.36	12.68
ZERO	115	-0.04	-263.69	129.47
MAXIMA	195	-13.34	2.62	372.26
ZERO	275	0.07	260.60	743.79
MAXIMA	357	13.57	-0.76	1202.07
ZERO	440	-0.02	-255.69	1665.94
MAXIMA	526	-13.85	2.55	2204.44
ZERO	613	0.13	248.51	2884.29
MAXIMA	704	14.32	-1.61	3572.71
ZERO	797	-0.08	-240.08	4246.72
MAXIMA	896	-14.90	2.79	5107.05
ZERO	998	0.15	226.62	6014.80
MAXIMA	1109	15.79	-2.57	6854.43
ZERO	1224	-0.00	-210.18	7971.55
MAXIMA	1358	-17.49	0.78	9005.08
ZERO	1503	0.17	184.03	10310.06
MAXIMA	1714	22.59	-0.40	11988.53
INFLEXION	1874	14.97	-69.56	13336.96
ZERO	2182	-0.02	-29.83	15636.00

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-173.47	0.00
ZERO	43	-0.03	-264.22	34.94
MAXIMA	123	-13.31	3.98	285.95
ZERO	203	0.19	260.47	841.08
MAXIMA	287	13.77	-4.36	1866.93
ZERO	373	-0.06	-245.66	3707.78
MAXIMA	482	-15.97	1.56	7783.52
INFLEXION	564	-9.96	108.29	13336.96

ZERO 694 0.04 47.27 26878.61

FACTEUR DE NORMALISATION = 19.3213

TERME SPECTRAL = 13337.2246

CONSTANTE DE ROTATION = 12.6144

ERREUR	RELATIVE	SUR	T(V)	-0.000019
ERREUR	RELATIVE	SUR	B(V)	0.000440

MOLECULE H2 ETAT B
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

```
***** NIVEAU 12 *****
*****
*      X      *      Y      *      Z      *      U      *
*****
```

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	31.10	0.00
MAXIMA	8	10.11	-3.25	0.62
ZERO	84	-0.13	-208.57	69.07
MAXIMA	160	-10.15	0.15	250.62
ZERO	237	0.01	206.80	549.89
MAXIMA	316	10.29	-2.52	972.93
ZERO	395	-0.08	-203.41	1414.44
MAXIMA	476	-10.47	0.96	1867.13
ZERO	558	0.02	199.38	2454.50
MAXIMA	644	10.76	-2.99	3126.53
ZERO	730	-0.00	-193.58	3761.15
MAXIMA	821	-11.09	1.19	4420.66
ZERO	914	0.13	186.44	5280.35
MAXIMA	1013	11.66	-1.30	6128.26
ZERO	1115	-0.06	-177.77	6899.82
MAXIMA	1227	-12.43	1.55	8001.24
ZERO	1344	0.07	164.10	8899.57
MAXIMA	1478	13.65	-0.29	10082.74
ZERO	1625	-0.06	-141.56	11298.06
MAXIMA	1838	-17.40	0.44	13023.66
INFLEXION	2006	-11.54	50.57	14299.56
MAXIMA	2358	-2.02	-0.09	16891.43

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-31.10	0.00
ZERO	69	-0.02	-208.58	89.98
MAXIMA	146	-10.18	1.05	402.89
ZERO	224	0.13	205.22	1097.54
MAXIMA	305	10.54	-1.10	2150.78
ZERO	390	-0.16	-192.93	4189.40

MAXIMA	496	-12.25	1.16	8628.24
INFLEXION	576	-7.75	83.00	14299.56
ZERO	736	0.00	19.72	31147.60

FACTEUR DE NORMALISATION	=	15.3027
TERME SPECTRAL	=	14299.5957
CONSTANTE DE ROTATION	=	12.1972

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000002
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	0.000225

MOLECULE . H2

ETAT B

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 13 *****

*	X	*	Y	*	Z	*	U	*
---	---	---	---	---	---	---	---	---

BRANCHE . DROITE

INITIAL	0	10.00	-86.48	0.00
ZERO	56	-0.08	-229.89	30.70
MAXIMA	130	-10.82	1.75	165.45
ZERO	204	0.01	228.46	407.41
MAXIMA	280	10.92	-3.44	771.74
ZERO	356	-0.16	-225.24	1196.48
MAXIMA	433	-11.09	0.47	1626.82
ZERO	512	0.16	221.66	2095.04
MAXIMA	593	11.33	-4.14	2728.00
ZERO	674	-0.00	-216.11	3355.29
MAXIMA	760	-11.63	3.72	3978.57
ZERO	846	0.10	210.21	4625.65
MAXIMA	937	12.07	-1.69	5501.79
ZERO	1030	-0.01	-201.34	6256.86
MAXIMA	1129	-12.57	0.21	7031.38
ZERO	1232	0.13	190.45	8050.72
MAXIMA	1344	13.41	-1.56	8899.57
ZERO	1461	-0.13	-177.28	9923.94
MAXIMA	1596	-14.93	0.17	11063.21
ZERO	1744	0.14	154.63	12220.91
MAXIMA	1960	19.28	-0.29	13964.11
INFLEXION	2118	13.28	-55.67	15233.34
MAXIMA	2585	0.83	0.02	18332.11

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	86.48	0.00
MAXIMA	19	10.79	-4.40	6.82
ZERO	92	-0.02	-229.47	159.97
MAXIMA	167	-10.88	1.82	527.12
ZERO	243	0.19	225.19	1329.58

MAXIMA	322	11.26	-2.58	2513.89
ZERO	404	-0.03	-211.13	4600.73
MAXIMA	509	-13.12	1.69	9432.24
INFLEXION	588	-8.27	89.50	15233.34
MAXIMA	751	-0.90	-0.27	32672.23

FACTEUR DE NORMALISATION	*	16.9083
TERME SPECTRAL	=	15233.5390
CONSTANTE DE ROTATION	*	11.7863

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000012
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	-0.000543

MOLECULE H2 ETAT b
FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 14 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-267.25	0.00
ZERO	32	-0.23	-345.66	10.02
MAXIMA	104	-15.78	6.70	105.88
ZERO	176	0.31	344.06	303.25
MAXIMA	248	15.91	-1.11	602.12
ZERO	322	-0.30	-340.13	1006.46
MAXIMA	396	-16.12	1.40	1420.03
ZERO	472	0.29	335.32	1844.78
MAXIMA	549	16.38	-5.43	2384.17
ZERO	627	-0.23	-328.11	2993.69
MAXIMA	707	-16.77	0.27	3594.46
ZERO	789	0.07	320.48	4188.75
MAXIMA	874	17.21	-1.80	4895.23
ZERO	961	-0.17	-309.22	5732.86
MAXIMA	1052	-17.85	1.06	6423.27
ZERO	1146	0.26	298.21	7199.62
MAXIMA	1246	18.78	-3.29	8160.96
ZERO	1349	-0.11	-282.66	8937.25
MAXIMA	1462	-19.94	2.79	9933.28
ZERO	1580	0.06	259.84	10933.63
MAXIMA	1717	22.02	-2.31	12011.77
ZERO	1865	-0.20	-226.20	13258.63
MAXIMA	2083	-28.47	0.71	14941.53
INFLEXION	2262	-18.43	81.02	16139.34
MAXIMA	2677	-1.88	-0.06	18907.19

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	267.25	0.00
MAXIMA	41	15.76	-5.18	31.77
ZERO	113	-0.30	-344.45	241.34

MAXIMA	185	-15.91	0.80	646.88
ZERO	259	0.14	337.33	1524.98
MAXIMA	337	16.46	-6.32	2834.27
ZERO	417	-0.13	-315.63	5064.57
MAXIMA	519	-19.22	0.15	9924.79
INFLEXION	596	-12.25	134.34	16139.34
ZERO	813	0.00	8.31	38974.07

FACTEUR DE NORMALISATION	=	25.3815
TERME SPECTRAL	=	16139.5293
CONSTANTE DE ROTATION	=	11.3826

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000011
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	-0.000668

MOLECULE H2 ETAT B
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 15 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	-1054.01	0.00
ZERO	10	-0.70	-1077.68	0.97
MAXIMA	80	-47.88	19.97	62.65
ZERO	150	0.92	1074.13	220.27
MAXIMA	220	48.18	-7.13	473.83
ZERO	291	-0.36	-1064.41	833.21
MAXIMA	363	-48.77	4.34	1235.60
ZERO	436	0.50	1050.80	1643.58
MAXIMA	510	49.42	-8.49	2079.41
ZERO	585	-0.52	-1032.59	2665.48
MAXIMA	662	-50.45	8.55	3267.19
ZERO	740	0.34	1010.87	3833.62
MAXIMA	821	51.56	-16.17	4420.66
ZERO	902	-0.11	-985.14	5164.81
MAXIMA	988	-53.33	8.38	5939.16
ZERO	1075	0.24	954.80	6597.25
MAXIMA	1167	55.15	-11.47	7407.45
ZERO	1261	-0.52	-911.13	8274.01
MAXIMA	1361	-57.69	2.55	9027.69
ZERO	1465	0.62	865.12	9961.30
MAXIMA	1579	61.84	-8.24	10925.53
ZERO	1698	-0.30	-800.70	11864.59
MAXIMA	1836	-68.27	6.34	13006.26
ZERO	1986	0.13	689.84	14153.71
MAXIMA	2210	88.84	-1.65	15812.17
INFLEXION	2374	60.13	-256.76	17016.78
ZERO	2803	-0.02	-50.68	19750.38

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	1054.01	0.00
---------	---	-------	---------	------

MAXIMA	61	47.88	-12.65	70.33
ZERO	131	-0.53	-1072.63	324.35
MAXIMA	202	-48.38	9.88	828.87
ZERO	274	0.34	1048.43	1708.16
MAXIMA	350	50.07	-10.18	3111.94
ZERO	429	-0.58	-979.78	5492.73
MAXIMA	529	-58.57	2.25	10664.37
INFLEXION	604	-37.63	416.22	17016.78
ZERO	779	0.05	68.52	35518.22

FACTEUR DE NORMALISATION	=	79.3177
TERME SPECTRAL	=	17017.0078
CONSTANTE DE ROTATION	=	10.9972

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000012
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	-0.000660

MOLECULE N2 ETAT B
 FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

 NIVEAU 16 *****

 * X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	923.23	0.00
MAXIMA	58	41.24	-11.14	32.93
ZERO	126	-0.29	-949.54	155.42
MAXIMA	195	-41.44	14.35	372.26
ZERO	264	0.66	942.35	682.32
MAXIMA	334	41.87	15.48	1073.53
ZERO	404	-0.26	-931.49	1464.74
MAXIMA	476	-42.38	12.49	1867.13
ZERO	548	0.35	918.94	2376.35
MAXIMA	622	43.17	-5.91.	2954.61
ZERO	697	-0.32	-901.24	3521.98
MAXIMA	774	-44.01	6.02	4080.03
ZERO	852	0.32	883.01	4683.42
MAXIMA	933	45.21	-7.14	5463.28
ZERO	1016	-0.84	-856.38	6150.96
MAXIMA	1101	-46.47	3.98	6793.92
ZERO	1189	0.74	829.04	7625.17
MAXIMA	1281	48.48	-4.17	8424.75
ZERO	1376	-0.48	-797.85	9140.74
MAXIMA	1477	-50.81	4.25	10073.40
ZERO	1582	0.33	751.99	10949.83
MAXIMA	1697	54.17	-6.06	11856.84
ZERO	1817	-0.33	-696.41	12840.91
MAXIMA	1957	-60.43	4.71	13942.23
ZERO	2109	0.48	604.15	15158.30
MAXIMA	2330	77.68	-2.00	16672.07
INFLEXION	2500	52.48	-214.79	17866.28
ZERO	2925	-0.01	-47.63	20358.64

BRANCHE GAUCHE

INITIAL	0	10.00	-923.23	0.00
ZERO	11	-0.36	-951.59	2.28
MAXIMA	79	-41.29	3.90	117.96
ZERO	148	0.69	946.03	414.00
MAXIMA	217	41.76	-2.78	1012.05
ZERO	288	-0.46	-923.97	1879.14
MAXIMA	362	-43.27	2.67	3396.14
ZERO	440	0.62	862.82	5911.06
MAXIMA	539	50.72	-6.10	11554.74
INFLEXION	612	32.61	-365.56	17866.28
ZERO	771	-0.04	-83.13	34705.08

FACTEUR DE NORMALISATION	=	70.3120
TERME SPECTRAL	=	17866.4453
CONSTANTE DE ROTATION	=	10.6385

ERREUR RELATIVE SUR T(V)	-0.000008
ERREUR RELATIVE SUR B(V)	-0.000803

MOLECULE H2

ETAT B

FONCTION D'ONDE DE VIBRATION

***** NIVEAU 17 *****

* X * Y * Z * U *

BRANCHE DROITE

INITIAL	0	10.00	289.40	0.00
MAXIMA	38	15.82	-3.67	14.13
ZERO	105	-0.29	-372.85	107.93
MAXIMA	172	-15.87	7.19	289.62
ZERO	239	0.22	370.60	559.21
MAXIMA	307	16.02	-4.81	922.63
ZERO	375	-0.03	-366.69	1302.67
MAXIMA	445	-16.19	4.33	1693.88
ZERO	515	0.17	362.46	2118.48
MAXIMA	587	16.44	-7.53	2681.11
ZERO	659	-0.24	-356.14	3243.75
MAXIMA	733	-16.74	4.09	3782.89
ZERO	808	0.21	349.74	4326.45
MAXIMA	885	17.08	-3.31	5001.14
ZERO	963	-0.02	-340.42	5750.05
MAXIMA	1045	-17.54	4.50	6370.32
ZERO	1127	0.03	331.94	7011.58
MAXIMA	1214	18.12	-3.79	7872.58
ZERO	1302	-0.06	-319.79	8583.02
MAXIMA	1395	-18.75	2.11	9307.40
ZERO	1490	0.03	306.12	10194.84
MAXIMA	1593	19.73	-3.43	11038.91
ZERO	1698	-0.00	-289.84	11864.59
MAXIMA	1814	-21.03	0.70	12814.80
ZERO	1936	0.05	265.97	13789.09
MAXIMA	2078	23.27	-2.27	14899.84
ZERO	2233	-0.19	-228.65	15956.88
MAXIMA	2463	-20.04	0.32	17616.82
INFLEXION	2650	-19.63	80.76	18688.34

	MAXIMA	2972	-5.24	-0.13	20623.19
BRANCHE	GAUCHE				
	INITIAL	0	10.00	-289.40	0.00
	ZERO	29	-0.00	-373.40	15.89
	MAXIMA	96	-15.85	2.17	174.19
	ZERO	163	0.08	370.96	502.17
	MAXIMA	232	16.05	-7.73	1195.24
	ZERO	301	-0.23	-362.30	2065.34
	MAXIMA	374	-16.66	4.50	3736.11
	ZERO	450	0.17	338.09	6332.50
	MAXIMA	548	19.59	-2.79	11973.03
	INFLEXION	618	12.86	-141.94	18688.34
	ZERO	782	-0.00	-29.84	35823.15

FACTEUR DE NORMALISATION = 27.8005
 TERME SPECTRAL = 18688.7109
 CONSTANCE DE ROTATION = 10.2734

ERREUR RELATIVE SUR T(V) -0.000019
 ERREUR RELATIVE SUR B(V) -0.000438

4. Conclusion:

En étudiant les erreurs relatives sur les termes spectraux et les constantes de rotation des deux états considérés, on trouve qu'elles restent toutes de l'ordre de 10^{-4}

Pour l'état $X\Sigma$ de la molécule As_2 , la valeur moyenne de $\frac{|\Delta T_v|}{T_v}$ pour les 13 niveaux considérés est de $1,81 \times 10^{-4}$; celle de $\frac{|\Delta B_v|}{B_v}$ est de $0,05 \times 10^{-4}$.

Pour l'état $B\Sigma$ de la molécule H_2 , la valeur moyenne de $\frac{|\Delta T_v|}{T_v}$ pour les 18 niveaux considérés est de $0,09 \times 10^{-4}$; celle de $\frac{|\Delta B_v|}{B_v}$ est de $3,16 \times 10^{-4}$.

Nous pouvons faire sur ces résultats les remarques suivantes:

l'imprécision sur T_v est nettement plus petite pour l'état $B\Sigma$ de la molécule H_2 que pour les deux autres états. Ce résultat s'explique en comparant les abscisses des points de retour des trois potentiels utilisés. On déduit alors que les fonctions d'onde s'étalent ici beaucoup plus qu'ailleurs, c.à.d. que le nombre de " points " nécessaires au calcul de ψ_v est beaucoup plus grand ici que pour les potentiels des états $X\Sigma$ - molécule N_2^+ et les $X\Sigma$ - molécule As_2 .

En d'autres termes, tout se passe pour l'état $B\Sigma^- H_2$, par rapport aux deux autres états, comme si le pas d'intégration était plus petit. Ce résultat est conforme à celui déjà trouvé au chapitre III.

- L'impression sur B_v est nettement plus petite pour l'état $X\Sigma^-$ de la molécule As_2 que pour l'état $X\Sigma^- N_2^+$ et (surtout) pour l'état $B\Sigma^- H_2$.

Ces écarts proviennent , probablement , d'une meilleure précision des pentes initiales utilisées dans le 1er cas par rapport aux deux autres cas. Nous avons indiqué dans le chapitre IV un moyen permettant de réduire l'imprécision sur B_v autant que l'on veut.

CONCLUSION

Notre travail avait pour but d'établir une nouvelle méthode de détermination du potentiel électronique d'une molécule diatomique qui soit indépendante des lois semi-classiques et entièrement ondulatoire.

Afin d'atteindre ce but, nous avons :

- proposé pour un potentiel donné, une nouvelle méthode de calcul des fonctions d'onde de vibration.
- étudié l'influence de la variation de la "pente initiale" de la fonction d'onde sur les valeurs calculées des niveaux d'énergie et des constantes de rotation.
- étudié l'influence des déformations du potentiel sur le comportement des fonctions d'onde et les valeurs calculées des niveaux d'énergie et des constantes de rotation.
- établi la nouvelle méthode sans aucune hypothèse sur les valeurs initiales.

Nous avons appliqué notre méthode à l'état $X\Sigma$ de la molécule N_2^+ , à l'état $X\Sigma$ de la molécule As_2 et à l'état $B\Sigma$ de la molécule H_2 .

Nous avons donné pour chaque état les fonctions d'onde normalisées ainsi que les valeurs calculées des niveaux d'énergie et des constantes de rotation. Ces valeurs calculées redonnent leurs valeurs expérimentales à 10^{-4} près.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) P. MORSE, Phys. Rev., 34 (1929), 57
R. RYDBERG, Z. für Physik, 73 (1931), 376
E.R. LIPPINCOTT, J. Chem. Phys. , 21 (1953), 2070
A.A. FROST et B. MUSULIN, J. Chem. Phys. , 22 (1954), 1017
Y.P. VARSHNI, Rev. Mod. Phys. , 29 (1957), 664
H.M. HULBURT et J.O. HIRSHFELDER, J. Chem. Phys. , 9
(1941), 61; J. Chem. Phys. , 35 (1961), 1901.
- (2) R. RYDBERG, Z. Physik, 73 (1931), 376
- (3) O. KLEIN, Z. Physik, 76 (1932), 226
- (4) A.L. REES, Proc. Phys. Soc. , 59 (1947), 998
- (5) R. GORDAN, J. Chem. Phys. , 51 (1969), 14
T. TIETS, Canad. J. Phys. , 49 (1971), 1315
- (6) F.B. HILDERBAND, Introduction to numerical analysis,
Mc-Graw, New York, (1956)
- (7) R. GRANDMONTAGNE, Cah. Phys. , 15 (1961), 385
- (8) R. GRANDMONTAGNE, C.R. Acad. Sc. , 244 (1957), 2586
- (9) H. KOBEISSE, Thèse 3^e Cycle, Lyon, (1962)
- (10) P. PERDIGON, Thèse, Lyon, (1969)

- (11) R. EIDO, Cah. Phys. , 15 (1961), 382
- (12) J.W. COOLEY, Math. Computation, 15 (1961), 363
- (13) B. NUMEROV, Publ. Obs. Central Astrophys. Russ. , 2 (1933), 188
- (14) H. KOBEISSE et R. GRANDMONTAGNE, C.R. Acad. Sc. , 271 (1970), 638
- (15) H. KOBEISSE et R. GRANDMONTAGNE, C.R. Acad. Sc. , 272 (1971)
1426.
- (16) A.E. DOUGLAS, Canad. J. of Phys. , 30 (1952), 302
- (17) R. EIDO, Thèse 3^e Cycle, Lyon (1959)
- (18) I.H. SLOAN, J. Comp. Phys. , 2 (1968), 414
- (19) D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKORPF et E.E. FERGUSON,
6th International Conference. Cambridge, Mass, USA :MIT
Press (1969), 331.
- (20) R. GRANDMONTAGNE, communication privée
- (21) R.B. SINGH et D.K. RAI, J. Mol. Spectrosc. , 19 (1969), 424
- (22) V.K. VAIDYAN et C. SANTARAN, J. Phys. (G.B.), 3 (1970), 16
- (23) R.J. SPINLER JR. , Quant. Spectros. Radiat. Transfer, 9
(1968), 597

VU

Les Membres du Jury :

MM. J. JANIN

G. BESSIS

R. GRANDMONTAGNE

Vu et approuvé :

Le Directeur de l'U.E.R. de Physique

M. DUFAY

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 3 juillet 1972

Le Président de l'Université Claude Bernard

J. BOIDIN

